



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

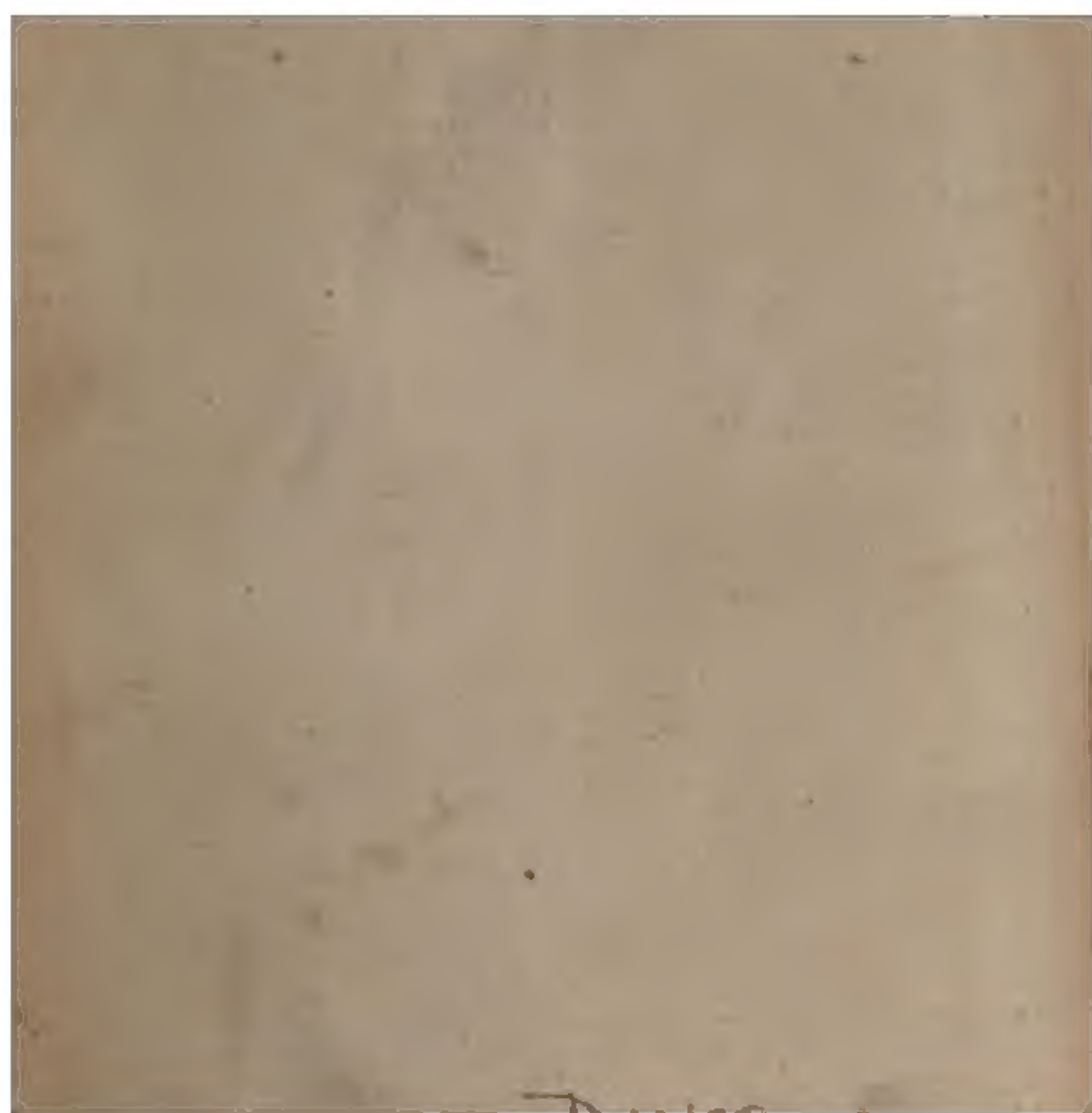
Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.













THE
S.V.E.



Indem wir die Uebersetzung des fünften Bandes hier dem Publikum übergeben, haben wir anzudeuten, daß unserer großen Betrübniß der Bearbeiter dieses Werkes Herr Doctor Engelhart durch den Tod abgerufen worden ist. Zugleich halten wir uns verpflichtet, aus dem Jahresbericht der Nürnberger technischen Lehranstalten, die von dem Vorstande Herrn Scharf verfaßte biographische Skizze unseres zu früh verstorbenen Freundes hier mitzutheilen.

Dr. Johann Friedrich Philipp Engelhart, Professor der Chemie an der polytechnischen und Kreis-Landwirthschafts- und Gewerbeschule in Nürnberg, wurde geboren am 16. Februar 1797 in dem Pfarrdorfe Wildenstein bei Crailsheim (Württemberg). Sein Vater, ein kenntnißreicher Landgeistlicher, nun Pfarrer in Bach, Landgerichts Nürnberg, war nicht nur sein Erzieher, sondern auch bis zu seinem 13ten Lebensjahr sein alleiniger Lehrer, der ihn in den Lehrgegenständen der lateinischen Schule, zur Vorbereitung für das Gymnasium, und in den neuen Sprachen unterrichtete. — Schon in dem Knaben zeigte sich ein früher Sinn und ein innerer, mit beharrlichem Fleiße verbundener Trieb zum Studium der Naturwissenschaft.

H a n d b u c h
der
gewandten Chemie
von
J. D u m a s,

der Königl. Akademie der Wissenschaften, Professor der physischen Fakultät an der Universität, Repetitor an der polytechnischen Schule, Gründer und Professor der Central-Gewerbschule in Paris, korrespondirendes Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Berlin und in Turin, Mitglied der philomathischen Gesellschaft in Paris, der physikalischen Gesellschaft in Genf, der Schweizerischen Gesellschaft für Naturwissenschaften etc.

F ü r
nische Chemiker, Künstler, Fabrikanten und
Gewerbtreibende überhaupt.

dem Französischen übersezt und mit Anmerkungen
versehen

von
Gottl. Alex und Friedr. Engelhart.

F ü n f t e r B a n d.

Starnberg, 1837.
Bei Johann Leonhard Schrag.

forß der Philosophie (3. November 1825) „propter sagacitatem atque experientiam in chemia et theoretica et practica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent.“

Im Herbst 1825 begab sich Engelhart nach München, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften sechs Monate sehr thätig und nützlich arbeitete. Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten ermutigt, gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) nach Stockholm, woselbst er von Berzelius sehr wohlwollend aufgenommen und von demselben, während seines fünfzehnmönatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Assistent verwendet wurde. Auch dieses großen Chemikers Freundschaft mußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu halten. Die Verbindung zwischen ihnen wurde durch beständigen Briefwechsel fortgesetzt, und noch wenig Wochen vor seinem Tode wurde der sterbende Blick des dankbaren Schülers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheitert. In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart über Dänemark und die Niederlande nach Paris und gelangte dort bald zur vertrauten Bekanntschaft mit den berühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer machte ihm sogar, unter sehr vorthellhaften Bedingungen, den Antrag, dessen Sohn auf einer von der französischen Staatsregierung angeordneten wissenschaftlichen Reise nach Egypten zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten, ablehnte. ¹⁾ — Durch weitere Unterstützung des Magistrats ²⁾ und der Gesellschaft zur Beförderung vaterländischer Industrie in Nürnberg wurde Engelhart in den Stand gesetzt, seinen Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntnissen und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die ihm verliehene Lehrstelle der Physik und Chemie an der polytechnischen Schule zu übernehmen.

nischen Schule daselbst anzutreten, nachdem er einen an die Hochschule Basel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemischen Laboratoriums ermangelnden, Anstalt war anfangs um so schwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um so einflußreicher, als seine Vorlesungen in den ersten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung strebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwissenschaft mit anhaltendem Fleiß besucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, schmucklos, logisch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wissenschaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewissenhaft, ließ er sich durch nichts abhalten, seinen Lehrberuf unausgesetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen seiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterstützte thätig den Mittelbaren. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlwollenden Rath in seinem Fache Jedem, der sich an ihn wandte, was häufig geschah. Mit Bienenfleiß mußte er jede im Gebiet der Naturwissenschaft hervorgebrochene neue Blüthe ausstreuen. Sein vorzügliches Bestreben war auf die Befruchtung der praktischen Gewerbsphäre durch Kunst und Wissenschaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines sehr zweckmäßig construirten Stubenofens mitbrachte, und auf seine Veranlassung wurden viele hunderte dieser durch Erfahrung bewährten Ofen hier hergestellt, wodurch doppelt so viele Klafter Holz jährlich erspart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, besonders in industrieller Hinsicht, sehr besorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häusern, Werkstätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte seinen strengen Tadel. Auch kurz vor seinem Tode äußerte er in einer Unterredung

forß der Philosophie (3. November 1825) „propter sagacitatem atque experientiam in chemia et theoretica et practica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent.“

Im Herbst 1825 begab sich Engelhart nach München, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, in dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften sechs Monate sehr thätig und nützlich arbeitete. Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten ermuthiget, gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) nach Stockholm, woselbst er von Berzelius sehr wohlwollend aufgenommen und von demselben, während seines fünfzehnmonatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Assistent verwendet wurde. Auch dieses großen Chemikers Freundschaft wußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu erhalten. Die Verbindung zwischen ihnen wurde durch beständigen Briefwechsel fortgesetzt, und noch wenig Wochen vor seinem Tode wurde der sterbende Blick des dankbaren Schülers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheitert. In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart über Dänemark und die Niederlande nach Paris und gelangte dort bald zur vertrauten Bekanntschaft mit den berühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer machte ihm sogar, unter sehr vortheilhaften Bedingungen, den Antrag, dessen Sohn auf einer von der französischen Staatsregierung angeordneten wissenschaftlichen Reise nach Egypten zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten, ablehnte. ¹⁾ — Durch weitere Unterstützung des Magistrats ²⁾ und der Gesellschaft zur Beförderung vaterländischer Industrie in Nürnberg wurde Engelhart in den Stand gesetzt, seinen Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, zu welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntnissen und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die ihm verliehene Lehrstelle der Physik und Chemie an der polytech-

nischen Schule baselbst anzutreten, nachdem er einen an die Hochschule Basel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemischen Laboratoriums ermangelnden, Anstalt war anfangs um so schwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um so einflußreicher, als seine Vorlesungen in den ersten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung strebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwissenschaft mit anhaltendem Fleiß besucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, schmucklos, logisch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wissenschaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewissenhaft, ließ er sich durch nichts abhalten, seinen Lehrberuf unausgesetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen seiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterstützte thätig den Mittellosen. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlwollenden Rath in seinem Fache Jedem, der sich an ihn wandte, was häufig geschah. Mit Bienenfleiß wußte er jede im Gebiet der Naturwissenschaft hervorgebrochene neue Blüthe ausbeuten. Sein vorzügliches Bestreben war auf die Befruchtung der praktischen Gewerbsphäre durch Kunst und Wissenschaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines sehr zweckmäßig construirten Stubenofens mitbrachte, und auf seine Veranlassung wurden viele hunderte dieser durch Erfahrung bewährten Ofen hier hergestellt, wodurch doppelt so viele Klafter Holz jährlich erspart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, besonders in industrieller Hinsicht, sehr besorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häusern, Werkstätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte seinen strengen Tadel. Noch kurz vor seinem Tode äußerte er in einer Unterredung

IV. Kapitel. Flüchtige organische Säuren

Sauerfleesäure

Sauerfleesäure Salze

Oxamid

Honigsteinsäure

Honigsteinsäure Salze

Krotonsäure

Krotonsäure Salze

Ameisensäure

Ameisensäure Salze

Essigsäure

Essigsäure Salze

Aceton

Cadet's Liquor

Milchsäure Salze

Benzoesäure

Benzoesäure Salze

Benzoe

Benzoyl

Benzamid

Benzoin

Hippursäure

Hippursäure Salze

Bernsteinsäure

Bernsteinsäure Salze

Succinon

Succinamid

Rorhsäure

Suberon

Glehtensäure und deren Salze

Schwammssäure und ihre Salze

Rampfersäure

Rampfersäure Salze

V. Kapitel. Fettsäuren

Buttersäure

Ziegensäure

Rubsäure

Butyrin

J. F. Schrag). Seinen, im II. Bande desselben aufgenommenen, ersten wissenschaftlichen Untersuchungen folgten bald in den spätern Bänden mehrere, abwechselnd mit Uebersetzungen schwedischer, theils gedruckter theils als Manuscript von den Autoren (Bergelius, Mosander, Rubberg u. m. A.) ihm mitgetheilte Abhandlungen. Im II. Bande S. 486. Untersuchung einer rhomboedrischen schwefelsauren Thonerde. S. 120. Rüge eines an Stromeyer begangenen Plagiats. VI. S. 84. Vorläufige Nachricht von Versuchen über das Blutröth. S. 337—364. Die Abhandlung über das Färben des Blutes selbst (Auszug aus der oben genannten gekrönten Preisschrift). XI. 1—77. Bergelius' Abhandlung über den Indigo (Uebersetzung der schwedischen Handschrift des Verfassers). XI. Meteorol. Beobachtungen, angestellt im Winter 1814, so wie mehrere Uebersetzungen und briefliche Notizen in den folgenden Bänden des Archivs. Im XXV. Band S. 174. daselbst theilte er Bemerkungen mit, über Nürnberg's Umgegend in geognostischer Hinsicht, und im XXVI. Band S. 397, gemeinschaftlich mit dem Kaufmann Nestmann in Nürnberg, über sogenannte Herenringe. Raßner dedicirte seinem geliebten von ihm tief betraurten Freunde den XXVI. Band des Archivs. Noch während seines Aufenthalts in Paris hatte er eine interessante Schrift: Dalman, L. W., Ueber die Palaeoden oder die sogenannten Trilobiten, in 4. mit 6 Kupfern (Nürnberg bei Schrag 1828) aus dem Schwedischen übersezt. Er stand mit vielen Gelehrten des In- und Auslandes in wissenschaftlichem Briefwechsel und sein Verlust wird in Stockholm, Paris u. a. D. nicht minder schmerzlich empfunden werden, als in Nürnberg. — Kurz vor seinem Tode wurde ihm durch den Naturforscher Hermann von Mayer in Frankfurt am Main ein Denkmal in der Wissenschaft gesetzt, indem derselbe ein überaus interes-

fantas unbestimmtes Reptil nach ihm Plateosaurus Engelharti benannte. —

Fast könnte man dem Verstorbenen den Vorwurf machen, daß er sich zu sehr angestrengt, sich fast gar keine gesellschaftliche Erholung gegönnt, und seiner Körperkraft, welche er durch den Gebrauch von Flußbädern bis in den Spätherbst hinein und durch Fußreisen zu stählen suchte, zu viel zugemuthet habe. In den letzten zwei Jahren litt er an asthmatischen Beschwerden, glaubte aber solche durch kalte Bäder beseitiget zu haben; sein krankhaftes Aussehen ließ jedoch nichts Gutes ahnen. Dennoch arbeitete er, in und außer der Schule, mit gewohntem unablässlichen Fleiß. Selbst als die in diesem Frühjahr herrschende Grippe auch ihn befallen und sein Unwohlseyn in hohem Grade vermehrt hatte, konnte er nur durch ausdrückliche Weisung seines Vorstandes bewogen werden, seine Lehrvorträge an den Schulen einzustellen und sich zu schonen. Die Fesseln des Krankenlagers umschlangen ihn, um ihn in das Grab zu führen, gerade in dem Augenblick, wo er im Begriff stand, das ganz nach seinen Wünschen neu eingerichtete Laboratorium und die übrigen ihm zugewiesenen neuen, bequemen Räume seiner erweiterten Wirksamkeit zu beziehen, nach denen er sich seit sieben Jahren so sehr geseht hatte. —

Nach einem vierwöchentlichen Krankenlager entschlief er in den Armen seiner Gattin, der er schon als Jüngling Treue gelobt und unwandelbar gehalten hatte, mit Hinterlassung einer unmündigen Tochter, am 9. Juni dieses Jahres mit frommer Ergebung in des Herrn Willen. — Der ärztliche Obduktionsbericht documentirte mehrere eingewurzelte innerliche Abnormitäten, welche jedenfalls seinen frühen Tod zur Folge haben mußten. Seine irdische Hülle wurde unter zahlreicher Begleitung von Freunden, Kollegen und Schülern

	Seite
Selbinsäure	669
Vininsäure	670
VIII. Kapitel. Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren gebil-	
dete Amide	672
Salzsaures Ammoniak	678
Hydrobromsaures Ammoniak	680
Hydroiodsaures Ammoniak	681
Hydrofluorsaures Ammoniak	681
Hydrothionsaures Ammoniak	682
Boyle's rauchender Liquor	683
Chlorsaures Ammoniak	685
Jodsaures Ammoniak	686
Bromsaures Ammoniak	686
Schwefelsaures Ammoniak	686
Eulfamid	687
Unterschwefelsaures Ammoniak	690
Schweflichtsaures Ammoniak	690
Eulfamid	691
Salpetersaures Ammoniak	693
Salpetrichtsäures Ammoniak	694
Untersalpetrichtsäures Ammoniak	694
Phosphorsaure Ammoniaksalze	695
Arseniksaure Ammoniaksalze	696
Bor saure Ammoniaksalze	697
Kohlensaure Ammoniaksalze	698
Unterkohlensaures Ammoniak	701
Phosphorazotür	702
Verbindungen des Ammoniaks mit verschiedenen Chlorüren	703
IX. Kapitel. Organische Alkalien und ihre Verbindungen	
706 u. 797	
Einchinin	714
Chinin	720
Aracin	73
Etrychnin	735
Brucin	744
Morphin	749 u. 798
Eodem	763 u. 799
Narkotin	766
Narcein	768 u. 800

IV. Kapitel. Flüchtige organische Säuren

Sauerkleeſäure
Sauerkleeſaure Salze
Dramid
Honißſteinsäure
Honißſteinſaure Salze
Krokonſäure
Krokonſaure Salze
Ameiſenſäure
Ameiſenſaure Salze
Eſſigſäure
Eſſigſaure Salze
Aceton
Fadet's Liquor
Milchſaure Salze
Benzoeſäure
Benzoeſaure Salze
Benzoe
Benzoyl
Benzamid
Benzoin
Hippurſäure
Hippurſaure Salze
Bernſteinſäure
Bernſteinſaure Salze
Succinon
Succinamid
Rorkſäure
Guberon
Glechtensäure und deren Salze
Schwammſäure und ihre Salze
Rampheſäure
Rampheſaure Salze

V. Kapitel. Fettsäuren

Buttersäure
Ziegensäure
Käufsäure
Butyrin

	Seite
Sabadiisäure	242
Erotonsäure	243
Bodsäure	244
Hircin	245
Delphinsäure	245
Zbranfelt	247
Bellsäure	248
Baldriansäure	249
Talgsäure	251
Elearon	255
Stearin	255
Delfuß	257
Margarinsäure	258
Margaron	261
Margarin	261
Delfsäure	265
Dleon	268
Elaidin	269
Elaidinsäure	272
Ricinusölalgsäure	273
Ricinusäure	275
Ricinusölsäure	275
Palmin	276
Palminsäure	279
Roccellsäure	280
Rostanienäure	282
Saponin	283

V. Kapitel. Fünf ternäre Säuren	286
Weinsteinäure	287
Weinsteinäure Salze	291
Traubensäure	303
Brenzweinsteinsäure	307
Zitronensäure	308
Zitronensäure Salze	314
Brenz Zitronensäure	319
Äpfelsäure	320
Äpfelsäure Salze	324
Malealsäure	327
Paramalealsäure	330

Metonsäure
Metametonsäure
Brenzmetonsäure
Gerbesäure
Gerbesäure Salze
Gallussäure
Ellagsäure
Brenzgallussäure
Metagallussäure
Chinasäure
Brenzchinasäure
Schleimsäure
Brenzschleimsäure
Oxalwasserstoffsäure
Humusäure
Gallertsäure
Pectin
Caincasäure
Strychnosäure
Pilzsäure
Equisetsäure
Grünsäure

VII. Kapitel. Methylen und dessen Verbindungen

Methylen
Holzgeist
Methylenhydrat
Methylensalze, gebildet durch Wasserstoffsäuren
— — — — Sauerstoffsäuren
Schwefelmethylensäure
Ammoniakverbindungen

VIII. Kapitel. Doppelkohlenwasserstoff

Del der holländischen Chemiker
Bromdoppelkohlenwasserstoff
Joddoppelkohlenwasserstoff
Alkohol
Bromal
Aether
Aldehyd
Salze des Doppelkohlenwasserstoffs

Handbuch

der

angewandten Chemie

Siebentes Buch.

2901. Dieses Buch ist der Betrachtung d
her Substanzen gewidmet, welche hier in
sner Hinsicht kennen gelehrt werden sollen. Zu
gabe ist jedoch schwierig zu lösen, weil fast jed
diesem Zweige unseres Wissens neue Entd
welche einen wesentlichen Einfluß auf den Ein
senschaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann
rar als eine provisorische betrachtet werden; und wenn wir
auf diesem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wissenschaft zu
weilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf
welche die wissenschaftliche Spekulation führte, so geschieht
keß nur um die Aufmerksamkeit junger wißbegieriger Che
nier auf Gegenstände zu lenken, welche aufs Neue unter
sucht zu werden verdienen.

Man versteht unter organischen Substanzen diejenigen
näher bestimmten Stoffe, welche sich in der Pflanzen- und
Thierwelt bereits entweder schon fertig gebildet vorfinden,
oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt
werden, welche diese Produkte, wie wir jeden Tag sehen,
auf mannigfaltige Weise abzuändern vermag.

Diese Stoffe sind genau bestimmt, wenn sie entweder
für sich selbst krystallisirbar sind, oder wenn sie krystallinische
Verbindungen bilden, oder endlich wenn sie fähig sind, sich
zu bestimmter Temperatur zu verflüchtigen.

	Seite
Metonsäure	332
Metametonsäure	336
Brenzmetonsäure	337
Gerbesäure	338
Gerbesäure Salze	349
Gallussäure	352
Ellagsäure	356
Brenzgallussäure	358
Metagallussäure	360
Chinasäure	360
Brenzchinasäure	365
Schleimsäure	366
Brenzschleimsäure	369
Oralwasserstoffsäure	371
Humnsäure	377
Gallertsäure	382
Pectin	386
Caincasäure	389
Strychnosäure	391
Pilzsäure	392
Equisetsäure	393
Grünsäure	395
VII. Kapitel. Methylen und dessen Verbindungen	397
Methylen	399
Holzgeist	402
Methylenhydrat	406
Methylen Salze, gebildet durch Wasserstoffsäuren	408
— — — — — Sauerstoffsäuren	412
Schwefelmethylen Säure	422
Ammoniakverbindungen	424
VIII. Kapitel. Doppelkohlenwasserstoff	428
Del der holländischen Chemiker	429
Bromdoppelkohlenwasserstoff	432
Joddoppelkohlenwasserstoff	432
Alkohol	433
Bromal	446
Aether	465
Aldehyd	487
Salze des Doppelkohlenwasserstoffs	492

Salze mit Wasserstoffsäuren	496
Chlornasserstoffäther	496
Bromwasserstoffäther	500
Jodwasserstoffäther	501
Eyanwasserstoffäther	503
Meraptan	504
Salze mit Sauerstoffsäuren	509
Schwefelweinsäure	514
Aethionsäure	523
Isäthionsäure	525
Schwefeläther (Schweres Weinöl)	528
Leichtes Weinöl	531
Phosphorweinsäure	532
Salpeteräther	537
Oxaläther	544
Oxamethan	547
Oxalweinsäure	548
Znweissenäther	550
Erychlorkohlensäurer Aether	552
Urethan	554
Essigäther	556
Acetal	561
Benzoeäther	563
Bernsteinäther	564
Zitronenäther	565
Weinsteinäther	566
Wirkung des Chlorplatin auf Alkohol	567
Kohlensäureäther	571
Aetherisches Del des Weins	572
Glycerinalgsäure	573
Schleimsäureäther	573

X. Kapitel. Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf den

Alkohol	574
Chloroform	575
Bromoform	577
Jodoform	578
Chloral	579
Chloralkoholöl	580

X. Kapitel. Wirkung des Silber- und Quecksilber-Nitrats auf
Alkohol

Knallsäure

Knallsaures Quecksilber

Zündhütchen

Knallsaures Silber

Anderer Knallsaure Salze

XI. Kapitel. Vierfach Kohlenwasserstoff

XII. Kapitel. Doppelt Wasserstoffkohlenstoff und seine Verbindungen

Benzinschwefelsäure

Ehlor mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff

XIII. Kapitel. Naphthalin und seine Verbindungen

Naphthalin

Brom mit Naphthalin

Ehlor mit Naphthalin

Schwefelnaphthalinsäure

Paranaphthalin

Idrialin

XIV. Kapitel. Produkte der Destillation verschiedener vegetabilischer und animalischer Stoffe

Paraffin

Eupion

Creosot

Picamar

Pittakall

Kapnomor

XV. Kapitel. Aetherisches Zitronenöl und Verbindungen desselben
Salzsaures Zitronenöl

XVI. Kapitel. Copaivaöl, Copaivaharz und Copaivabalsam

Salzsaures Copaivaöl

Copaivasäure

XVII. Kapitel. Terpentinöl und seine Verbindungen

Salzsaures Terpentinöl

Terpentinölhydrat

Colophon

Selbinsäure	669
Pyminsäure	670

VIII. Kapitel. Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren gebil-

dete Amide	672
Salzsaures Ammoniak	678
Hydrobromsaures Ammoniak	680
Hydriodsaures Ammoniak	681
Hydroflusursaures Ammoniak	681
Hydrothionsaures Ammoniak	682
Boyle's rauchender Liquor	683
Chlorsaures Ammoniak	685
Jodsaures Ammoniak	686
Bromsaures Ammoniak	686
Schwefelsaures Ammoniak	686
Sulfamid	687
Unterschwefelsaures Ammoniak	690
Schweflichtsaures Ammoniak	690
Enlhamid	691
Salpetersaures Ammoniak	693
Salpetrichsaures Ammoniak	694
Untersalpetrichsaures Ammoniak	694
Phosphorsaure Ammoniaksalze	695
Arseniksaure Ammoniaksalze	696
Borsaure Ammoniaksalze	697
Kohlensaure Ammoniaksalze	698
Unterkohlensaures Ammoniak	701
Phosphorazotür	702
Verbindungen des Ammoniaks mit verschiedenen Chlorüren	703

IX. Kapitel. Organische Alkalien und ihre Verbindungen 706 u. 797

Einkonin	714
Chinin	720
Arcin	73
Strychnin	735
Brucein	744
Morphin	749 u. 798
Codein	763 u. 799
Narkotin	766
Narcein	768 u. 800

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.

	Ge
Meconin	771 u. 8
Delphinin	7
Staphysain	7
Veratrin	7
Sabadillin	7
Atropin	7
Hyoscyamin	7
Daturin	7
Solanin	7
Emetin	7
Nikotin	793 u. 8
Coniin	796 u. 8
Nachtrag zum XIX. Kapitel	797—8

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.

Handbuch

der

angewandten Chemie.

Siebentes Buch.

+++++

2901. Dieses Buch ist der Betrachtung der organischen Substanzen gewidmet, welche hier in reinchemischer Hinsicht kennen gelehrt werden sollen. Diese Aufgabe ist jedoch schwierig zu lösen, weil fast jeder Tag in diesem Zweige unseres Wissens neue Entdeckungen bringt, welche einen wesentlichen Einfluß auf den Stand der Wissenschaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann daher nur als eine provisorische betrachtet werden; und wenn wir auf diesem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wissenschaft zuweilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf welche die wissenschaftliche Speculation führte, so geschieht dieß nur um die Aufmerksamkeit junger wißbegieriger Chemiker auf Gegenstände zu lenken, welche aufs Neue untersucht zu werden verdienen.

Man versteht unter organischen Substanzen diejenigen näher bestimmten Stoffe, welche sich in der Pflanzen- und Thierwelt bereits entweder schon fertig gebildet vorfinden, oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt werden, welche diese Produkte, wie wir jeden Tag sehen, auf mannigfaltige Weise abzuändern vermag.

Diese Stoffe sind genau bestimmt, wenn sie entweder für sich selbst krystallisirbar sind, oder wenn sie krystallinische Verbindungen bilden, oder endlich wenn sie fähig sind, sich in bestimmter Temperatur zu verflüchtigen.

Man theilt diese Stoffe im Allgemeinen ein in:

Binäre	{ Kohlenwasserstoffe. Kohlenoxyde. Kohlenstickstoffe.
Ternäre	{ Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe. Kohlenstickstoff-Wasserstoff.
Quaternäre	{ gebildet aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Zuweilen kommen noch andere Grundstoffe in diesen Verbindungen vor, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Chlor etc.

2902. Da die Anzahl der organischen Substanzen bereits sehr beträchtlich ist, so werden wir in diesem Buche nicht in weitläufige und unnütze Details eingehen, sondern uns in dieser Hinsicht möglichst auf den Zweck dieses Werkes zu beschränken suchen.

Ausser den eigentlichen organischen Stoffen giebt es noch viele Modificationen solcher Körper, welche das Resultat der Einwirkung verschiedener Agentien sind und ebenfalls noch als organische Körper betrachtet werden müssen. Die Gränze, welche wir in dieser Beziehung festgestellt haben, ist folgende: so lange eine organische Substanz nicht in Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Stickstoffoxyd oder Wasser verwandelt ist, muß sie zu den organischen Körpern gestellt werden.

Im dritten Kapitel dieses Buches werden noch allgemeine Betrachtungen über diese Definitionen folgen, die durchaus auf allgemeine Gültigkeit noch nicht Anspruch machen können, denn wenn wir in diesem Werke die organischen und unorganischen Stoffe noch nicht gemeinschaftlich mit einander betrachten, so geschieht es nur deshalb, weil der Stand der Wissenschaft es noch nicht erlaubt, diesen letzteren die bestimmte Stelle anzuweisen, welche sie einnehmen müssen. Man folgere also nicht aus der hier vorgenommenen Trennung, daß diese Stoffe wirklich ihrer Natur nach von einander getrennt werden müßten. Im ersten Kapitel dieses Bandes wollen wir nun über die Analyse, die

Bestimmung des Atomgewichts und die Auffindung rationaler Formeln, welche sowohl ihre Natur als ihre Eigenschaften ausdrücken, das Nöthige sagen, denn es gilt dieß für alle organische Körper zugleich.

+++++

Kapitel I.

Elementar-Analyse der organischen Körper.

2903. Die Elementar-Analyse hat die Natur sowohl, als das quantitative Verhältniß der Elementarstoffe auszumitteln, aus welchen die organischen Stoffe bestehen. Diese Aufgabe ist erst nach lange fortgesetzten Versuchen vollständig und auf praktische Weise gelöst worden. Das jetzt allgemein befolgte Verfahren besteht darin, daß man die Substanz mittelst Kupferoxyd verbrennt, so daß ihr Kohlenstoff in Kohlensäure und der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Enthält die organische Substanz auch Stickstoff, so erhält man diesen als Gas im freien Zustande. Der Sauerstoff, welcher in der Substanz existiren kann, wird durch den Gewichtsüberschuß ausgedrückt, welcher nach Abzug der gefundenen Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff noch bleibt.

Wir wollen nun das Verfahren, welches man beim Verbrennen der Substanzen und der Bestimmung des Wassers, der Kohlensäure und des Stickstoffs anwendet, genau beschreiben.

2904. Da die Verbrennung mittelst Kupferoxyd geschehen soll, so muß man dieses vorher in beträchtlicher Menge, bereiten; die Chemiker haben die Bereitungsarten desselben näher untersucht, um zu erforschen, auf welchem Wege das reinste Product erhalten werden kann.

Nach Berzelius kann das Kupferoxyd, welches durch Fällung mit Alkalien bereitet worden, immer noch namhafte

ein allmähliges Einwirken zu erzielen: Dieser Uebelstand läßt sich jedoch beseitigen, wenn man dieses Kupferoxyd eine halbe Stunde oder etwas länger roth glüht, wodurch es dann mehr kohärent und schwieriger reducirbar wird.

Was hier über das aus dem Kupfernitrat bereitete Oxyd gesagt wurde, gilt auch von dem aus dem kohlenf. Kupfersalz gewonnene Oxyd. Man wendet letzteres aber selten an, weil man mit Recht befürchtet, daß durch unvollkommenes Ausfüttern desselben sehr leicht noch Spuren von kohlensaurem Natron oder Kali, womit es gefällt worden, zurückgeblieben seyn können.

Will man nun häufig organische Analysen machen, so muß man folgende vier Stoffe bereit halten und zwar: in gut mit Glasstöpseln eingeriebenen Flaschen, in welche man sie noch warm einschließt: 1) dünne Kupferblechstücken, welche unter der Muffel oxydirt worden; 2) das Pulver, welches man daraus durch Stoßen in einem Messingmörser bereitet; 3) Kupferoxyd, aus essigsaurem Kupfer bereitet; 4) Kupferoxyd aus Kupfernitrat dargestellt. Es kann zwar eines dieser Oxyde schon hinreichen, allein Zeitgewinn ist es, alle vorrätzig zu haben, weil man dann schon durch den ersten Versuch ausmitteln kann, welches derselben sich zur vollkommenen Verbrennung der organischen Materie am besten eignet.

Zur Analyse stickstoffhaltiger Körper hat man außer Kupferoxyd auch noch metallisches Kupfer nöthig, um die salpetrige Säure und das Stickstoffoxyd und Oxydul zu zersetzen, welche sich aus dem organischen Körper entwickeln könnten. Man wendet zu dem Ende Kupferspäne an, welche stark geglüht, nachher aber wieder in einer Röhre durch trocknen Wasserstoff reducirt werden.

Man leitet nämlich einen Strom Wasserstoff durch und fängt an die Röhre zu glühen, sobald alle atmosphärische Luft daraus verjagt ist. Nach vollständiger Reduction des Kupfers zieht man das Feuer zurück, fährt aber mit dem Durchleiten von Wasserstoff so lange noch fort, bis die Röhre nebst ihrem Inhalt ganz kalt geworden ist. Das also bereitete Kupfer wird dann in einer mit einem Glasstöpsel versehenen, trocknen Flasche aufbewahrt.

Es ist leicht erklärlich, warum das metallische Kupfer zuvorbereitet werden muß. Die Kupferspäne sind mit Del und organischem Staub beschmutzt, die erst durch das Ausglühen zerstört werden müssen; da aber hierdurch das Kupfer zum Theil oxydirt wird, so muß es durch die Behandlung mit Wasserstoff wieder reduziert werden. Zugleich erhält man auf diese Weise ein poröses Metall, welches den zu zersetzenden Stickstoffoxyden mehr Oberfläche darbietet, ohne daß man des Vortheils entbehrte, welcher mit der Anwendung der Kupferspäne verbunden ist, die niemals die Röhren verstopfen, selbst wenn sie etwas zusammengepreßt werden.

Es würde schwierig und mühsam seyn, wenn man bei jeder neuen Analyse diese Stoffe sich erst frisch bereiten wollte. Die Erfahrung hat auch gelehrt, daß dieß überflüssig wäre. Ist eine Verbrennung beendigt, so bricht man die zur Operation benützte Röhre ab, und nimmt die noch metallisch-glänzenden Kupferstückchen heraus, welche man zur nächsten Analyse wieder gebrauchen kann. Das Uebrige, sowohl Kupfer als Dryd wird in einen Tiegel gethan, mit oder selbst ohne Salpetersäure roth geglüht und sachte mit einem Eisenstäbchen umgerührt und dann in eine mit Glasstopfen versehene Flasche gebracht. Dieses Dryd eignet sich dann sehr gut zu neuen Analysen.

2905. Das Gemenge, welches analysirt werden soll, wird in eine Glasröhre gebracht. Alle Versuche, welche man machte, um diese durch Metallröhren zu ersetzen, gaben ein schlechtes Resultat. Wir werden übrigens sehen, daß die Vorzüge der Metallröhren, hinsichtlich ihrer Haltbarkeit im Feuer, durchaus jenen der Glasröhren nicht gleichkommen, welche besonders die große Bequemlichkeit darbieten, daß man die Zersetzung in ihrem allmählichen Fortschreiten genau beobachten kann, und daß einzelne Punkte der Röhre, wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases, sehr leicht erhitzt werden können, ohne daß die nahe liegenden Stellen dieselbe hohe Temperatur annähmen.

Alle Glasröhren besitzen jedoch nicht gleiche Tauglichkeit zu organischen Analysen; sie müssen zuvörderst starke

Rothglut aushalten, weshalb alle Arten von weißem Glas auszuschließen sind. Die grünen Glasröhren eignen sich sehr gut hierzu; sie zerspringen nicht, halten den nöthigen Hitzegrad aus und lassen die Analysen leicht und sicher ausführen, welche in weißen Glasröhren nur sehr schwierig gemacht werden könnten. Gewöhnlich nimmt man 10 — 12 Millimeter weite und 40 — 50 Centimeter lange Röhren. Die innere Kante des einen Endes der Röhre, welches offen bleibt, wird stumpf gefeilt, damit es den Pfropf nicht angreift. Das geschlossene Ende ist bald abgerundet, bald in eine Spitze ausgezogen, je nachdem man die Kohlensäure messen oder wägen will. Im letzten Fall wird die Spitze nach der Achse der Röhre ausgezogen oder in einem Winkel von 35° aufwärts gebogen.

Diese Glasröhren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die sich als dünner Beschlag auf der innern Fläche absetzt; will man nun die Röhre anwenden, so muß man sie zuvor erwärmen und Luft in sie hineinblasen.

2906. Soll die Verbrennung einer organischen Substanz recht regelmäßig geschehen, so muß man auf den Boden der Röhre ungefähr vier Centimeter hoch Kupferoxyd bringen, dann das Gemenge darauf geben, welches ungefähr fünf bis sechs Centimeter Raum einnimmt; dieser wird wiederum mit soviel Kupferoxyd bedeckt, daß auf's neue die Röhren drei Centimeter lang damit angefüllt wird. Enthält die zu analysirende Substanz aber Stickstoff, so wird das Gemenge sechzehn oder zwanzig Centimeter hoch mit Kupferoxyd bedeckt, auf welches man noch acht bis zehn Centimeter weiter metallisches Kupfer bringt, so daß die Röhre immer noch ungefähr drei Centimeter lang leer bleibt.

Einige Chemiker halten es für zweckmäßig, das Kupferoxyd in Pulverform anzuwenden, und zwar, sowohl um das Gemenge hiermit zu machen, als auch um den übrigen Theil der Röhre damit anzufüllen; in diesem Falle aber finden die sich entbindenden Gase nicht so leicht einen Ausweg, und treiben das Pulver oft gewaltsam aus der Verbrennungsröhre heraus. Um diesen Uebelstand zu vermeiden empfiehlt man, längs der Röhre in der Richtung der Achse einen Kupfer-

leicht einzubringen, an welchem die Gase leicht einen Ausgang finden. Auf diese Weise vermeidet man allerdings den angezeigten Uebelstand, allein dadurch geht der Vortheil wieder verloren, den man durch die auf das Gemenge gebrachte Schicht reinen Drydes beabsichtigt; man will nämlich hierdurch die noch unzersetzten kleinen Antheile von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zerstören, welche bei einer unvollkommenen Verbrennung stets noch aus dem Gemenge sich entbinden, und so sehr leicht unzersetzt weggehen können. Aus gleichem Grunde muß die Methode verworfen werden, nach welcher man, um den Gasen einen ungehinderten Ausgang zu verschaffen, die in gehörige Lage gebrachte Röhre durch einige leichte Schläge etwas erschüttert, so daß das Dryd sich zusammen schüttelt, wodurch längs der Röhre oben etwas leerer Raum entsteht.

Ich habe diese verschiedenen Mittel versucht, und allerdings gute Resultate erhalten, wenn die Stoffe leicht zu analysiren waren; dagegen können sie bei schwierig anzustellenden Analysen sehr leicht fehlerhafte Resultate veranlassen, da die Verbrennung in solchen Fällen oft unvollkommen ist. Es ist übrigens leicht zu bestimmen, ob eine Substanz vollständig verbrannt ist, oder nicht.

Mir scheint es vorzüglich zweckmäßig zu seyn, wenn man die Kupferoxydmasse durch oxydirtes Kupferblech zertheilt, welches dem Gase überall freien Durchgang verschafft, während dieses doch zugleich genug Berührungspunkte vorfindet, um vollständig sich zersetzen zu können. Man bringt also auf den Boden der Röhre Kupferoxyd mit oxydирtem Kupferblech, darüber wird das ebenfalls, obschon in einem geringern Grade zertheilte Gemenge gethan, und dieses endlich wieder mit Kupferoxyd bedeckt, zwischen welches auch geglähtes Kupferblech kommt. Die Röhre enthält so an allen Punkten schwammartig zertheiltes Dryd, durch welches die Gase leicht dringen können, so daß auf diese Weise die Operation stets gelingt und die zu analysirende Substanz vollständig verbrennt.

2907. Die größte Schwierigkeit, die sich oft bei organischen Analysen zeigt, rührt stets von einer unvollkommenen

Verbrennung her, wobei dann Kohlenwasserstoffgas, theerartige Dämpfe, Stickstoffoxyd oder selbst Ammoniak entstehen. Ich kenne nur ein sicheres Mittel, um diese Uebelstände zu vermeiden, oder wenigstens sie so zu vermindern, daß sie fast gar keine nachtheilige Resultate herbeiführen. Dieses Mittel besteht darin, daß man die Verbrennungsprodukte durch eine mehr oder minder lange Säule von Kupferoxyd oder Kupfer leitet, die stark rothglühend erhalten wird.

Die Länge der Röhre muß nach der Beschaffenheit der Substanz variiren, und wird besonders lang genommen, wenn ein schwierig zu verbrennender Körper analysirt werden soll. Die oben bezeichneten Längenverhältnisse sind in allen Fällen hinreichend. Da es jedoch schwierig seyn würde, diesen Theil der Röhre während der ganzen Operation glühend zu erhalten, ohne daß sie ihre Form verliert, so ist es sehr bequem, dieselbe mit dünnem Kupfer- oder Messingblech zu umgeben. Etwas dickes Blech kann zu drei bis vier Operationen gebraucht werden. Diese Hülle erhält die Röhre in so gutem Zustand, daß man dieselbe während der ganzen Operation weiß glühend erhalten kann, selbst wenn das Experiment sehr lange dauern sollte.

2908. Das Gelingen des Versuches hängt von der Art ab, wie die Röhre erhitzt wird, weshalb man auch einen besonders zu diesem Endzwecke eingerichteten Ofen anwenden muß.

Ich bediene mich eines langen irdenen Ofens, den man gewöhnlich zum Erhitzen der Bügelstähle gebraucht; die Luftlöcher aber müssen mit Lehm verschlossen werden. In den hohlen Raum, welcher gewöhnlich mit Kohle angefüllt wird, wird Asche gethan, so daß diese bis zum Ofenrand hinaufreicht. Auf diese Asche wird dann ein Rost aus Eisenbraht gelegt, über welchem acht bis zehn Bogen aus starkem, geflochtenem Draht befestigt sind, welche die darauf gelegte Röhre vier Centimeter über dem Roste entfernt halten. Dieser Ofen bietet den Vortheil dar, daß man theils eine gleichmäßige Hitze geben, theils auch dieselbe nur auf gewisse Punkte beschränken kann, wie es gerade erforderlich ist. Da hierbei weder ein falscher Luftzug, noch eine

Strom-Strahlung der Ofenwände stattfinden kann, so darf man nur, um die Zersetzung gehörig zu reguliren, entweder Kohlenstückchen wegnehmen, oder zulegen, genau wie es die Operation erfordert.

2909. Hat man eine feste Substanz zu analysiren, so muß man sie wägen, und sogleich in eine trockne und warme Schatreibschaale bringen, wenn es, was jedoch gewöhnlich der Fall ist, die Beschaffenheit des Körpers selbst gestattet. Man reibt es nun mit Kupferoryd, das aus dem salpetersauren Salze gewonnen worden, und wendet dieses, wo es möglich ist, warm an. Während des Reibens vermeidet man sorgfältig jede Berührung der ausgeathmeten Luft mit dem Gemenge, wodurch dieses leicht Feuchtigkeit anziehen könnte. Sobald die Masse zu einem feinen, nicht mehr körnigen Pulver zerrieben ist, wird sie sogleich in die Röhre gebracht, wohin man zugleich etwas oxydirtes Kupferblech thut, um sie zu zertheilen. Hat man dieses zuvor erwärmt, so treibt es alle zufällig aufgenommene Feuchtigkeit aus dem Pulver. Beide werden immer vorher etwas gröblich untereinander gemengt, ehe man sie in die Röhre bringt. Man schüttet das Gemenge dann auf ein Blatt Rauschgold und laßt es in die Röhre hineingleiten, in welche man bereits vorher einige Centimeter hoch Kupferoryd gebracht hat, welches mit geglühtem Kupferblech gemengt worden.

Gewisse starre Substanzen sind so flüchtig, daß es ganz unmöglich wäre, sie mit Kupferoryd zu mengen; sie destilliren beim Erhitzen und das Gemenge würde sogleich dann entweichen; hieher gehört der Kampher, das Naphthalin und andere Körper. Diese braucht man nur zu wägen und die Stückchen mit Kupferoryd aus dem Nitrat, das zuvor mit oxydirtem Kupferblech gemengt worden, in die Röhre fallen zu lassen.

Hat man flüssige Substanzen, die wenig oder gar nicht flüchtig sind, so wägt man sie in einem Porzellanschälchen, schüttet dann fein pulverisirtes Kupferoryd darauf, welches dieselben sogleich absorbirt. Man reibt dann mit einem Schatpistill das Gemenge, giebt wie gewöhnlich oxydirtes Kupferblech hinzu, und schüttet alles miteinander in die Röhre.

Ist die Flüssigkeit flüchtig, jedoch in nicht bedeutendem Grade, wie der Aether, das Terpentinöl &c., und kocht sie im Allgemeinen bei einem Siedgrade, der nicht über 300° und nicht unter 120° geht, so darf man sie nicht an der Luftpumpe zerreiben, weil hierdurch ein Verlust entstünde, wenn das Dryd warm angewendet würde; wollte man aber kaltes Dryd nehmen, so würde es Feuchtigkeit anziehen. Man bringt daher in diesem Falle die Flüssigkeit in ein kleines, an einem Ende offenes Röhrchen, das man leicht in die zur Verbrennung bestimmte Röhre einschieben kann. Zuerst bringt man wieder in die Letztere unten einige Centimeter hoch Kupferoxyd, das zuvor mit oxydirten Kupferspänen gemengt worden; darauf wird nun das kleine Glasröhrchen gelegt, und so viel Kupferoxyd darüber geschüttet, daß es jenes ganz umgiebt, und die große Röhre noch vollfüllt.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, wie z. B. Aether, Alkohol &c. so muß man sie in einer kleinen Glasfugel wägen, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, welche offen bleibt. Auf den Boden der Röhre bringt man zuerst Kupferoxyd mit oxydirten Kupferspänen und läßt darauf die gewogene Glasfugel, mit der Spitze voran, in die Röhre hineinfallen. Zuerst schüttet man noch etwas trocknes kaltes Dryd darauf und dann das gewöhnliche Gemenge, welches mehr oder minder warm genommen wird, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit selbst.

2910. In einer Verbrennungsröhre für eine stickstofffreie Substanz kann man dreierlei verschiedene Räume unterscheiden; vier dagegen bei einer stickstoffhaltigen Substanz. Unten auf dem Boden der Röhre findet sich zuerst eine Schicht Dryd, dann folgt das Gemenge oder die Röhre, welche die zu analysirende Substanz enthält, hierauf liegt eine neue Drydschicht und endlich noch metallisches Kupfer, wenn die Substanz stickstoffhaltig ist. Diese verschiedenen Schichten müssen in bestimmter Ordnung nacheinander erhitzt werden. Zuerst bringt man die glühende Kohle an das offene Ende der Röhre, welche man nach und nach ganz damit umgiebt, bis man sich dem Gemenge oder der Substanz bis auf drei Centimeter nähert. Man wartet dann bis die Röhre ganz

ist; in diesem Zustande erhält man sie so lange die Beobachtung dauert und giebt immer neue glühende Kohlen zu, sobald diese nöthig sind.

Sobald der mit Blech umgebene Theil der Röhre roth glüht, so legt man zwei oder drei Kohlen um den zu einer Seite ausgezogenen Theil der Röhre, d. h. an deren äußerstes verlorntes Ende. Man verhindert auf diese Weise, daß die Substanz oder die Zersetzungsprodukte mittelst Destillation sich hier verdichten können, woraus ein großer Nachtheil entstehen würde; denn so bald sich die Substanz an diesem engen Punkte anhäufte, so würde sie durch die Kapillaranziehung so stark zurückgehalten, daß die regelmäßige Verdampfung aufhören, und die Dämpfe stoßweise herausgetrieben würden, wobei dann keine vollständige Verbrennung möglich wäre. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man, wie bereits erwähnt worden, den Boden der Röhre mit reinem Dryd versieht, und denselben schon lange zuvor, als die Zersetzung beginnt, erhitzt.

Die Sorgfalt, mit der diese bewerkstelligt werden muß, ist je nach der Natur der zu analysirenden Produkte verschieden. Ist es ein fester oder flüssiger nicht sehr flüchtiger Körper, so legt man die glühenden Kohlen ganz nahe an die Stelle, welche neben dem umhüllenden Bleche liegen, und zieht sich nach der Kohlen säureentbindung, welche langsam und regelmäßig seyn muß; später legt man frische Kohlen hinzu und nähert dieselben immer mehr dem äußern Theile der Röhre. Sobald ein Theil des Gemenges aufhört Gas zu entbinden, so nähert man die Kohlen immer mehr, so daß endlich diese Stelle der Röhre roth glühend wird. Auf diese Weise befindet sich endlich die Röhre, wenn die Zersetzung vollendet ist, ihrer ganzen Länge nach in voller Glut.

Hat man eine sehr flüchtige Flüssigkeit zu analysiren, welche, wie oben erwähnt, in eine Kugel eingeschlossen ist, so legt man diese so, daß sie ungefähr 10 Centimeter weit von dem Blech und eben so weit von dem in eine Spitze ausgezogenen Theil der Röhre entfernt ist. Auf diese Weise ist es dann leicht, die Flüssigkeit in der Kugel zum Sieden

zu bringen, so daß sie sich gänzlich entleert, ehe noch die Zersetzung begonnen hat. Es reicht schon hin, wenn man zu dem Ende eine glühende Kohle an die Stelle der Röhre hält, in welchem sich die Kugel befindet. Die Flüssigkeit wird nun von dem nahe an der Spitze liegenden Dryd absorbiert, und kann nachher sehr leicht zersetzt werden. Man bringt nach und nach das vor der Flüssigkeit liegende Dryd zum Glühen; dadurch verflüchtigt sich jene von selbst, und zersetzt sich. Je nach Erforderniß nähert oder entfernt man die Kohlen, welche nahe an der Stelle der Röhre liegen, an der sich die Flüssigkeit befindet; man läßt sich hierin ganz von der Gasentbindung leiten.

2911. Man hat vier Kennzeichen, aus welchen sich beurtheilen läßt, ob die Verbrennung vollständig geschehen ist. Die Beschaffenheit des Gases, welches durch die Anwesenheit der theerartigen Dämpfe nebelig erscheinen kann; ihr Geschmack, der zuweilen empyreumatisch ist, obschon sie ganz hell und durchsichtig sind; eine Absonderung von Kohle auf dem reduzirten Antheil des Drydes, welches der Substanz nahe liegt; endlich die Langsamkeit, mit der die Operation allmählig endet, obschon die Röhre in voller Glut sich befindet.

Analysirt man leicht verbrennliche Produkte, zu welchen alle Körper mit geringem Kohlen- oder Wasserstoffgehalt gehören, so zeigen sich die eben berührten Uebelstände nicht. Im entgegengesetzten Fall verbrennt nur ein Theil der Substanz; der andere Antheil erleidet eine eigentliche Destillation, bei der sich ölige, sehr kohlen- und wasserstoffhaltige Dämpfe bilden, welche ein so starkes Spannungsvermögen besitzen, daß sie mit dem kohlensauren Gase durch die ganze Röhre durchgehen. Daraus leuchtet von selbst ein, daß diese mit dem kohlensauren Gase gemengten Dämpfe sehr schwer verbrennlich sind. Selten sind diese Dämpfe aber in bedeutender Menge vorhanden, wenn man die oben ange deuteten Vorsichtsmaaßregeln anwendet. In ziemlicher Menge erscheinen diese Dämpfe dagegen, wenn die Röhren zu kurz sind, und die Temperatur zu niedrig ist, und dann verdichten sich dieselben gewöhnlich auch zu öligen Tropfen im käl-

ren Theil des Apparates. Jede Analyse aber, bei der solche Uebelstände sich zeigen, die nothwendig zu Irrthümern führen, muß verworfen werden. Dasselbe gilt von den Versuchen, welche nebeliges Gas liefern, denn die Ursachen sind dieselben; beobachtet man aber die angegebenen Vorsichtsmaaßregeln, so zeigen sich selten solche Uebelstände; wenigstens kann ich aus eigener Erfahrung sagen, daß unter mehreren hundert Versuchen dieser Art mir nur zwei bis drei Mißlungen sind.

Wenn sich nun diese unvollkommene Verbrennungen ohne Schwierigkeit vermeiden lassen, so läßt sich dieß doch nicht von denjenigen sagen, die ebenfalls, obschon in einem geringern Grade, nachtheilig werden und die zwar kein Del oder weiße Dämpfe aber doch brenzliche Gase geben. Dieser nachtheilige Umstand zeigt sich häufig bei der Analyse von Substanzen, die sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind. Die sich entbindenden Gase besitzen dann einen leicht erkennbaren brenzlichen Geschmack, selbst wenn auch der nicht vollständig zersetzte Antheil noch so gering war. Eines der besten Mittel, um die Verbrennung richtig zu beurtheilen, besteht darin, daß man das Gas durch Einathmen prüft. Hat das Gas einen auffallenden Geruch, so muß die Vorsicht bei dem anzustellenden Versuch verdoppelt werden. Zuweilen kann man jedoch den hierdurch entstehenden Irrthum zu unbeachtet lassen. Ein oder zwei Milligrammen von der brenzlichen Substanz können schon dem Gase einen Geschmack ertheilen, allein sie verändern das Resultat der Analyse nicht merklich. Demungeachtet aber ist es doch nöthig, daß die Versuche so oft wiederholt werden, bis endlich aller Geschmack verschwindet.

2912. Es ereignet sich ziemlich oft, daß ein Theil der Kohle nicht verbrennt; diesen Uebelstand vermeidet man bei festen Körpern dadurch, daß man sie innig mit feinem und weichem Dryd mengt; bei flüchtigen Substanzen aber ist es schwierig, ein bequemes und sicheres Mittel zu finden, um diesem nachtheiligen Umstand vorzubeugen, oder wenigstens ihn zu erkennen.

zeugte Kohlensäuremenge ungefähr bestimmen. Man muß etwa 50 Kub. Centimeter Kohlensäure auffangen, um die noch vorhandene Luft auszutreiben. Ich entbinde gewöhnlich 200 bis 300 und zuweilen selbst das doppelte Quantum, wenn sehr stickstoffarme Substanzen zu untersuchen sind, und man bei der Analyse auch die leisesten Ursachen zu einem Irrthum vermeiden will.

Nach dieser Operation kann der Apparat als ganz von Luft gereinigt, angesehen werden. Man schreitet hierauf zur Zersetzung der Substanz. Zuerst bringt man auf die Wanne eine graduirte Glocke, welche 30 bis 40 Kub. Centimeter Aetzkalilösung von 45° Beaumé enthält, in welche die Gasröhre sorgfältig eingebracht wird.

Man erhitzt nun die Röhre bei e bis zum Glühen, hierauf auch bei d, und wenn sie gehörig glüht, erhitzt man auch das Gemenge bei c. Die sich entbindenden Gase treten in die Kalilösung, die Kohlensäure wird davon absorbiert, und der Stickstoff sammelt sich oben an der Decke der Glocke an. Man beendet die Zersetzung, indem man zugleich dafür sorgt, daß die Gasentbindung langsam und regelmäßig stattfindet. Ist die Zersetzung vollendet, so legt man einige Kohlen an den Theil b der Röhre, und zuletzt in a. Zuweilen nämlich verdichten sich flüchtige Produkte bei b, und gewöhnlich sind dieß sehr stickstoffhaltige Körper denn man bemerkt dann, daß die Stickstoffmenge in der Glocke schnell zunimmt. Sobald alle Theile der Röhre, die Kupferoxyd enthält, glühen, schreitet man zur Zersetzung des kohlensauren Blei's selbst und entbindet so reines kohlensaures Gas, um aus dem Apparat die andern Gase auszutreiben. Nach zehn bis fünfzehn Minuten ist sodann aller Stickstoff in die Glocke übergegangen.

Die Glocke wird hierauf einige Zeit lang geschüttelt, um die Absorption der letzten Spuren von Kohlensäure zu begünstigen, und wenn das Gasvolum sich nicht weiter vermindert, so bringt man das Gas in eine andere, mit Wasser angefüllte Glocke, und ersetzt so das Aetzkalkali und das Quecksilber durch Wasser. Man mißt nun das Gas, bringt so-

nicht die Wasserdämpfe, als auch die Temperatur und den Druck in Rechnung, und berechnet dann das Gewicht desselben.

Auf diese Weise läßt sich das Stickstoffgas hinreichend genau bestimmen. Man könnte sogar behaupten, daß das Resultat absolut genau ist, wenn, abgesehen von einem möglichen Irrthume beim Messen, nicht noch einige Ungewißheit über die Vollständigkeit der Verbrennung obwaltet. Der Stickstoff kann Ammoniak und Stickstoffoxyd bilden, ja es erzeugen sich sogar bisweilen kohlenhaltige Gase, welche vom Aeskali nicht absorbiert werden. Alle diese Nachtheile verschwinden gänzlich, wenn die Verbrennung langsam vor sich geht, und die Röhre stark erhitzt wird.

Zuweilen muß man jedoch das an der Mündung der Verbrennungsröhre sich verdichtende Wasser mit Korkum- und Lakmuspapier prüfen; auch kann man durch Zulassen von etwas Luft untersuchen, ob das Stickstoffgas kein Stickstoffoxyd enthält. Giebt man Wasserstoff und Sauerstoff hinzu und läßt das Gemenge detoniren, so würde man Kohlensäure erhalten, wenn kohlenhaltige Gase vorhanden wären; diese Prüfung darf auch durchaus nicht unterlassen werden.

Hat man nur einige Übung und Geschicklichkeit in diesen analytischen Arbeiten erlangt, so erhält man durch dieses Verfahren stets so sichere Resultate, als sie nur immer bei Bestimmung irgend eines gasförmigen Produktes erhalten werden können. Das Gelingen der Operation hängt ganz von der Verbrennung ab.

2914. Wasserstoff. Dieser kann, obschon mit etwas mehr Schwierigkeit, fast eben so genau bestimmt werden. Man kann die Substanzen in dieser Beziehung in zwei Klassen theilen. Die eine Klasse sind die festen Körper, welche im leeren Raum kein Wasser verlieren; zur zweiten rechnet man dagegen die flüchtigen Stoffe, oder diejenigen, welche unter dem Rezipienten der Luftpumpe Wasser verlieren können.

Bei dem Erstern kann der Wasserstoffgehalt sehr genau bestimmt werden. Man verfährt dann bei der Verbren-

nung, wie oben erwähnt, nur daß man, wenn die Substanz keinen Stickstoff enthält, weder kohlensaures Blei noch metallisches Kupfer in die Röhre bringt; selbst wenn sie stickstoffhaltig ist, läßt man das kohlensaure Blei weg, wendet aber dagegen stets Kupfer an. Das verkorkte Ende der Röhre endigt sich in eine dicke gläserne Spitze von zwei Centimeter Länge.

Die also vorgerichtete Verbrennungsröhre wird mittelst einer Kautschuckröhre mit einer kleinen Pumpe verbunden. Die Spitze der Röhre steckt man in einen durchbohrten Kork, damit sie nicht so leicht zerbrechen kann, taucht sie dann in gesättigtes Salzwasser, welches in einer verginnten Blechröhre a sich befindet, die man auf einen Ofen stellt.

Man schließt den Hahn p und öffnet den Hahn r; hierauf wird der Apparat mittelst der Pumpe von Luft entleert; Man bezeichnet leicht den Stand des Quecksilbers mittelst des Drahtschiebers g und schließt dann den Hahn r. Hat die Salzauflösung die Temperatur von 100° erreicht, so öffnet man den Hahn p, durch den die Luft eintreten kann. Die eindringende Luft aber muß durch die Röhre d gehen, welche, um dieselbe auszutrocknen, Chlorcalcium enthält. Nach Verlauf von einigen Minuten pumpt man die eingebrungene Luft wiederum aus und läßt auf's Neue frische Luft hinein. Man wiederholt dieselbe Operation zwölf bis fünfzehn Mal und schafft so alle am Dryd oder am Glas adhärende Luft hinaus; wenn man überhaupt nur alle Stoffe trocken und warm angewendet hat.

Man nimmt endlich die Röhre aus dem Salzbad und läßt sie erkalten, indem man den Hahn p offen läßt, so daß nur trockne Luft in die Röhre einströmen kann. Hierauf schafft man das Kautschuckrohr weg und verbindet den kleinen Apparat a, der Chlorcalcium enthält, unmittelbar mit der Verbrennungsröhre; man bewirkt dieß mittelst eines recht guten Korkes. Die Röhre wird mit Blech umgeben, und mit dem Schirme f versehen, hierauf schreitet man zur Verbrennung unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln. Ist dieselbe beendet, und die Röhre noch glühend, so nimmt man die bei der Spitze liegenden Kohlen weg; so

Sobald diese kalt ist, bricht man sie ab und verbindet mittelst einer Kautschuckröhre den kleinen, Chlorcalcium enthaltenden Apparat *b* mit der Glasröhre. Man zieht nun ganz langsam aus der Mündung *c* des Apparates Luft aus und bewirkt so, daß trockne Luft durch die Röhre streicht. Alle wässerigen Dämpfe, die noch in derselben zurückgehalten werden konnten, müssen so nach der Röhre *a* gelangen, wo sie sich verdichten.

Daß durch die Verbrennung erzeugte Wasser existirt in zweierlei Formen in der Röhre *a*. Ein Theil hat sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumstücke abgesetzt, der andere ist im flüssigen Zustand in der kleinen Röhre, die in die Verbrennungsröhre hineinreicht. Zuweilen bleibt auch etwas Wasser in der Nähe des Korkes; in diesem Falle hält man einige glühende Kohlen daran, und zieht so lange Luft heraus, bis dieses Wasser gänzlich verschwunden ist. Sobald man die Gewißheit erlangt hat, daß alles Wasser in die tarirte Röhre gegangen ist, nimmt man diese vorsichtig ab, und bringt sie auf die Waage. Der sich ergebende Gewichtsüberschuß zeigt das Gewicht des Wassers und aus diesem wiederum läßt sich ganz genau der Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen.

Ob schon die Erfahrung bisher gelehrt hat, daß die Kerle keinen nachtheiligen Einfluß auf die Analyse äußern, kann man es doch zuweilen mit Substanzen zu thun haben, welche die äußerste Genauigkeit bei Bestimmung des Wasserstoffs erfordern; und dann darf kein Kork angewendet werden. In einem solchen Falle zieht man die Röhre, nachdem man das Gemenge und die andern zugehörigen Stoffe hineingebracht hat, zu einer Spitze aus, und stellt den Apparat zusammen, wie es die Figur zeigt.

Die Operation wird wie in dem vorhererwähnten Falle ausgeführt; sobald sie aber vollendet ist, schneidet man die Spitze bei *c* ab, und wägt zuvor die Röhre mit Chlorcalcium nebst dieser Spitze; hierauf macht man diese los, trocknet sie und bestimmt ihr Gewicht. Zieht man dieses Gewicht vom erstern ab, so bekommt man das Gewicht des

Wassers ganz genau, wenn überhaupt die Verbrennung gehörig statt gefunden hat.

2915. Hat man flüchtige Substanzen zu analysiren, oder solche, welche im luftentleerten Raume ihr Wasser verlieren, so läßt sich der Wasserstoffgehalt nicht so genau bestimmen, und es kommt dabei auch viel auf die Geschicklichkeit des Experimentators an. In diesem Falle mußte man auf folgende Weise verfahren. Man glüht die Kupferoxyde zuvor aus, und erhitzt das metallische Kupfer, welches man bei stickstoffhaltigen Substanzen anwenden muß bis auf 100° . Die Kupferoxyde werden in zwei Metallschälchen geschüttet, und sobald sie ungefähr nur noch 100° heiß sind, bedient man sich derselben zum Reinigen der Röhre und der Reibschale, und setzt den zu diesen Operationen verwendeten Antheil bei Seite. Hierauf bringt man unten in die Röhre die noch heißen Dryde, macht dann das Gemenge mit mäßig warmem Dryd, und giebt dann noch warme Dryde darauf. Auch das Kupfer wird noch warm in die Röhre gethan, und hierauf fügt man sogleich ohne Zeitverlust die Röhre mit dem Chlorkalcium daran. Man macht dann die Blechhülle und schreitet zur Verbrennung.

Hat man nur einige Uebung in diesen Arbeiten erlangt, so erhält man immer genaue Resultate auf diese Weise. Ich wende das Auspumpen der Röhre selbst in solchen Fällen an, wo die Substanzen hygrometrisch sind, und diese Operation vertragen können. Durch viele vergleichende Versuche habe ich gefunden, daß man für dieselbe Substanz gleiche Resultate durch diese zwei Methoden erhält.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, so muß man das Dryd, womit diese umgeben werden soll, unter eine Glocke thun, neben einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure, und es darunter bis zum vollkommenen Erfalten lassen.

Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Bestimmung des Wassers und des Kohlenstoffs gleichzeitig geschehen kann, wodurch die Untersuchung abgekürzt wird, ohne daß es der Genauigkeit Eintrag thut.

2916. Kohlenstoff. Bis jetzt kennt man zur Bestimmung des Kohlenstoffs zwei Verfahrensarten. Die erste beruht darauf, daß man das Volumen der Kohlensäure bestimmt; bei der zweiten Methode absorbiert man das Gas durch Aethylalkali und wägt dieses. Die letztere Methode ist vorzuziehen.

Soll die erzeugte Kohlensäure genau gemessen werden, so müssen viele Vorsichtsmaaßregeln beobachtet werden, die man häufig vernachlässigt. Sie sind zwar von geringem Interesse, wenn man einfach zusammengesetzte Substanzen analysirt, denn dann können leichte Fehler die chemischen Formeln nicht wesentlich ändern; wenn aber die Atomzahl des in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs sehr beträchtlich ist, so müssen schon die leisesten Irrthümer die Formeln modificiren, und die Resultate unrichtig machen.

Der Apparat besteht aus der Verbrennungsröhre a, die wie gewöhnlich beschaffen ist; aus der Glasröhre b, welche das Gas in eine graduirte Glocke c leitet; ferner aus einem Zylinderglas d d, welches mit Quecksilber gefüllt ist, und endlich aus einem irdenen Gefäß e e, welches Wasser enthält. Der Ofen und der Gasometer sind durch zwei Schirme ff von einander getrennt, die entweder aus Pappdeckel oder aus Leinwand seyn können.

Ehe man die beiden Röhren miteinander verbindet, läßt man die Glocke so weit herab, daß sie ungefähr 8 bis 10 Kub. Centimeter Quecksilber aufnimmt. Man bindet dann die Kautschukröhre fest, und gleicht das Niveau des Quecksilbers in der Glocke mit dem äußern ab. Hierauf wist man die Luft, welche sich noch in der Glocke befindet, wobei man genau die Temperatur bestimmen muß. Die Verbrennung wird nun wie gewöhnlich vorgenommen, indem man mäßiges Feuer giebt, damit die Röhre sich nicht biegt, oder etwa an das umhüllende Blech anschmilzt, in welchem Falle sie leicht beim Erfalten zerspringen könnte. Am besten ist es, wenn man die Röhre gar nicht mit Blech umhüllt. In dem Maße als die Verbrennung fortschreitet, hebt man die Glocke höher, damit kein unnöthiger Druck statt findet,

Unter allen Vorrichtungen, mittelst welcher die Wägung des kohlensauren Gases geschieht, verdient eine in jeder Hinsicht den Vorzug, nämlich diejenige, welche sich auf die Anwendung des sinnreichen, von Liebig erfundenen Absorptionsapparates gründet. Man verfährt hierbei folgendermaßen.

Die Verbrennungsröhre a wird gerade so vorgerichtet, wie es bereits oben angegeben worden. Hieran paßt man mittelst eines ganz guten Korles die Röhre mit Chlorcalcium b. Mit dieser verbindet man wiederum den Verdichtungsapparat von Liebig c. Dieser Apparat besteht aus einer Röhre mit fünf bauchförmigen Erweiterungen, wie es die Figur anzeigt.

Man bringt in den Kondensator konzentrierte Aetzalkalilösung von 45° Beaumé, und zwar so viel, daß das Gas, indem es die horizontalen Kugeln passiert, stets gezwungen ist, die Flüssigkeit zu verdrängen, um von der ersten in die zweite und von der zweiten in die dritte zu gehen. Tritt es aus dieser letztern, so muß es noch eine Flüssigkeitsäule passieren, ehe es in die letzte Kugel gelangt, was nicht ohne Oscillation geschehen kann, wodurch das Waschen des Gases beendigt wird.

Eine mehr oder minder starke Neigung ist immer erforderlich, damit der Apparat um so leichter in Thätigkeit erhalten werde; man giebt ihm dieselbe, indem man den Hahn m mehr oder weniger herabläßt, wodurch der Arm o niederzusinken genöthigt wird. Der Arm n steht fest und kann sich nur in so weit bewegen, als es die Biegsamkeit der Kautschukröhre erlaubt, die ihn mit der zur Aufnahme des Chlorcalciums bestimmten Röhre verbindet.

Ist der Apparat also zusammengestellt, so schreitet man wie gewöhnlich zur Verbrennung und das erzeugte Wasser verdichtet sich dann am Chlorcalcium und die Kohlensäure im Aetzkali, so daß endlich der Stickstoff nur allein fortgeht, wenn die Substanz etwas davon enthält. Sobald die Verbrennung beendigt ist, so hört die Gasentbindung auf und das Kali steigt nun nach der Kugel p empor, die bisher leer

nicht zu Tage angesetzt werden, ebenfalls noch vorkommt. Man kann diese Fehler, da sie die Formeln nicht ändern, unbeachtet lassen, wenn man überhaupt nur mit ganz reinen Stoffen arbeitet, und die Analyse sehr sorgfältig öfters wiederholt, bis man konstante Resultate erhält.

2943. Benzoesäure. Bei den frühern Versuchen, welche Berzelius hierüber anstellte, wurde die wahre Zusammensetzung dieser Säure verkannt, weil die Analyse mit benzoesaurem Blei angestellt worden, welches noch ein Atom Wasser zurückhielt, das ihm durch die gewöhnlichen Entwässerungsmethoden nicht entzogen werden konnte. Dieser Irrthum wurde berichtigt durch Liebig und Wöhler, welche das benzoesaure Silber analysirten. Dieses Salz ist wasserfrei und wird zerlegt, indem man es in einem Porzellantiegel verbrennt, wobei es dann metallisches Silber hinterläßt.

0,827 Grm. dieses benzoesauren Salzes gaben 0,389 Silber. Daraus ergibt sich die Proportion $0,827:0,389=$

$x:1351,6$, in welcher x das Atomgewicht des benzoesauren Silbers ausdrückt, wenn das des Silbers 1351,6 ist. Man findet also $x = \frac{1351,6 \times 0,827}{0,389} = 2873,4$ Atomgewicht des

benzoesauren Silbers.

Da dieses Benzoat ein Atom Silberoxyd enthalten muß, ergibt sich aus der Differenz das Atomgewicht der Säure

$$\begin{array}{r} 2873,4 \\ 1351,6 \\ \hline 1421,8 \end{array} \text{ Atomgewicht der Benzoesäure.}$$

Nun enthalten ferner 0,600 vom nämlichen Benzoat 0,2964 wasserfreie Säure, die mit Kupferoxyd verbrannt, gegeben haben: 0,122 Wasser und 0,797 Kohlensäure. Hieraus findet man wiederum

$$\begin{array}{rcl} 0,122 \text{ Wasser} & = & 0,0135 \text{ Wasserstoff} \\ 0,797 \text{ Kohlensäure} & = & 0,2205 \text{ Kohlenstoff} \\ & & 0,0624 \text{ Sauerstoff oder Verlust} \\ \hline & & 0,2964 \text{ analysirte Säure.} \end{array}$$

Berechnet man aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der Benzoesäure, indem man das vorerwähnte Atomgewicht annimmt, so würde man erhalten:

Da man den Kondensator und die Röhre mit Chlorcalcium vor dem Versuche tarirt, so läßt sich ganz einfach aus dem Gewichtsüberschusse, der sich nachher ergibt, das Gewicht der Kohlensäure und des Wassers finden.

2920. Gut ausgewählte Korkpfropfe entlassen kein Gas; zuweilen aber können Fehler in denselben seyn und dann kann leicht das Resultat der Analyse zweifelhaft werden; da hierbei immer ein bedeutender Druck zu überwinden ist, so muß man auch äußerst sorgfältig dabei zu Werke gehen.

Um jeden Irrthum zu beseitigen, ist es sehr zweckmäßig wenn man die Korkoberfläche mit geschmolzenem Kautschuk einreibt; dadurch widersteht der Kork vollkommen, wenn er etwas fehlerhaft seyn sollte. Der Kautschuk verträgt auch eine so hohe Temperatur, daß das in der Nähe des Korks befindliche Wasser sich verflüchtigen kann, ohne daß aus ihm ein Gas sich entbände, was auch unerläßlich ist. Wenn man Kautschuk an, so wird der Kork so schlüpfrig, dadurch das Anhängen des Kondensators jener leicht, während der Operation, aus der Röhre gezogen werden könnte; man muß deshalb den Kork mittelst Draht an dieselbe befestigen.

2921. Was die Menge der zu einer Analyse anzuwendenden Substanz betrifft, so läßt sich hierüber nichts allgemein Gültiges bestimmen, denn das Quantum muß je nach Umständen verschieden seyn. Einige Substanzen sind in so einfachem stöchiometrischen Verhältniß zusammengesetzt daß schon weniger genau angestellte Analysen ein richtiges Resultat geben; andere wiederum aber haben so komplizirte Formeln, daß selbst äußerst sorgfältig gemachte Analysen noch gerechte Zweifel lassen und man über die entsprechende Formel nicht einig werden kann.

Um sichere Resultate bei jeder Analyse organischer Körper zu erhalten, muß man immer so viel Substanz verbrennen, daß man wenigstens erhält:

- 80 bis 40 Kub. Centimeter Stickstoffgas
- 150 bis 400 — — — — — Kohlensäure, wenn man diese dem Volum nach bestimmt.

400 bis 1,500 Grammen Kohlensäure, wenn man sie wägt.
400 bis 0,200 Grammen Wasser.

Es werden sonach von verschiedenen Stoffen nicht immer gleiche Mengen zur Analyse verwendet; ja man nimmt an demselben Stoff nicht stets ein gleiches Quantum, so bald man die verschiedenen Bestandtheile quantitativ bestimmen will.

Besonders muß man dringend empfehlen, die Menge der zu analysirenden Substanz zu steigern und zwar soweit, daß man ein bis zwei Grammen Kohlensäure erhält, wenn es um Körper wie z. B. die Fettsäuren oder ähnliche Stoffe handelt, deren Formeln so beschaffen sind, daß die Anzahl der Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome schon durch einfache Beobachtungsfehler, die sich bei gewöhnlichen Analysen einschleichen, variiren können. Hat man gute Wagen, so zieht man es vor, mehr Sorgfalt auf die Analyse zu verwenden, als dagegen das Gewicht der Substanz nicht über 0,300 oder 0,400 zu steigern, so daß die vollständige Verbrennung dadurch erleichtert wird.

Um übrigens eine Analyse genau zu kontrolliren, muß man sie dreimal unter gleichen Umständen wiederholen, so daß man das zu analysirende Quantum immer steigert, und zwar in dem Verhältniß wie 0,200, 0,400 und 0,600. Man entdeckt dann leicht diejenigen Fehler, welche allein auf Reduzirung der Methode kommen, und die nie bemerkt werden würden, wenn man stets gleiche Mengen von der Substanz anwenden wollte.



Capitel II.

Bestimmung der relativen Atomzahl, welche eine organische Substanz enthält.

2922. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, wie man bei der Analyse organischer Körper verfährt, und folglich auch wie man das quantitative Verhältniß der einzelnen Bestandtheile derselbe daraus ableitet. Aus dieser Analyse allein aber läßt sich die Atomzahl noch nicht ausmitteln, und folglich auch das gefundene approximative Verhältniß nicht auf seinen wahren Werth zurückführen.

Es muß auch das Atomgewicht der Substanz bekannt seyn, mag man es nun aus der Analyse einer ihrer Verbindungen, oder aus der Dichtigkeit des Dampfes, oder endlich aus der sorgfältigen Prüfung ihrer Reactionen bestimmt haben.

In dieser Hinsicht kann man die organischen Stoffe einteilen in Säuren, Basen, flüchtige und fixe neutrale Körper. Diese vier Abtheilungen erheischen die Anwendung verschiedener analytischer Methoden, die wir hier nun näher beschreiben wollen. Zugleich soll auch das Verfahren angegeben werden, welches man zur Austreibung desjenigen Wassers anwendet, welches den Substanzen entzogen werden kann, ohne daß sie eine chemische Veränderung erleiden; es muß dasselbe vorher weggeschafft werden, weil es leicht Irrthum veranlassen kann.

2923. Bei den Säuren bemerkt man hinsichtlich des Wassers sehr verschiedene Eigenschaften; im Allgemeinen aber darf man behaupten, daß sie fast alle Wasser enthalten. In einigen findet man Krystallisationswasser, welches

$$\frac{274}{0,00575 \times 13,5^\circ} = 274 \text{ Volum Luft von } 0,760 \text{ und } 0^\circ$$

$$274 \times 0,0012991 = 0,3559 \text{ Grm. Luft.}$$

Das Gewicht des Dampfes wird sonach seyn $0,3559 + 0,7080$ oder $= 1,0639$.

Das Volum dieses Dampfes wird auf folgende Weise berechnet. Die durchs Thermometer bestimmte Temperatur war 244° , allein aus den Versuchen von Dulong und Petit weiß man, daß diese scheinbare Temperatur sich auf 239 wirkliche oder Luftthermometer-Grade reduzirt. Die nämlichen Physiker haben gezeigt, daß bei dieser Temperatur, wenn man von 0° ausgeht, das Glas sich um $1/35000$ seines Volums für jeden Thermometergrad ausdehnt. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblick des Aufschmel-

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ Kub. Centimeter}$$

des das Volum des Dampfes bei 239° und bei $0,742$ M. Druck ist.

Das corrigirte Volum würde also seyn:

$$\frac{297 \times 0,742}{0,760} = 290 \text{ bei } 0,760$$

$$\frac{290}{1 + (0,0037 \text{ M.} \times 5239)} = 153,5 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 0,760 \text{ M.}$$

folglich wiegen, nach jeder angebrachten Korrektion, $153,5$ Kub. Centimeter Kampherdampf $1,0639$ Grm., wenn die Temperatur zu 0° und der Druck $0,760$ angenommen wird. Hiuss ergibt sich wieder

$$153,5:1000 = 1,0639:x \text{ folglich } x = 6,930 \text{ oder Gew. des Liters.}$$

$$6,930:x = 1,2991:1 \quad \cdot \quad \cdot \quad x = 5,337 \text{ oder Dichtigkeit verglichen mit der Luft.}$$

Nach der Analyse und dem früher angegebenen Atomgewicht würde man also haben:

40	Bol. Kohlenstoff	=	16,8640
32	Wasserstoff	=	2,2016
2	Sauerstoff	=	2,2052
			<hr/>
			21,2708
			<hr/>
			4
			= 5,3177

wägens Feuchtigkeits; in diesem Falle muß man durch so schnelles Wägen diese Veranlassung zu einem Fehler zu vermeiden suchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in demselben Schälchen, in welchem die Zersetzung vorgenommen werden soll. Diese kann auf verschiedene Weise geschehen, während die Resultate doch ziemlich mit einander übereinstimmen. Berzelius bringt die Substanz in ein Uhrglas, welches man gelinde über der Weingeistlampe erhitzt. Das organische Salz fängt nun Feuer, sobald es einen gewissen Hitzgrad erreicht hat, und brennt dann, wie Zunder, so daß man selbst die Lampe wegnehmen kann, sobald nur an irgend einem Punkt die Entzündung stattgefunden hat. Auf diese Weise geschieht sie langsam und ohne daß etwas herausgeschleudert werden könnte. Wollte man während der Verbrennung auch die Weingeistlampe gleichzeitig noch anwenden, so würde leicht durch das allzurasche Verbrennen ein Theil des Rückstandes herausgeworfen werden können. Ist die Verbrennung beendigt, so besteht der Rückstand aus Bleioryd und metallischem Blei. Man wägt ihn nun und übergießt ihn mit reiner Essigsäure, welche das Dryd auflöst. Das rückständige Blei wird ausgefüßt, getrocknet und gewogen. Berechnet man die ihm entsprechende Drydmenge und addirt sie zu dem in der Essigsäure aufgelösten, so erhält man die Gesamtmenge von Bleioryd und daraus läßt sich dann leicht das Gewicht der organischen Säure berechnen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioryd in schwefelsaures Blei verwandeln, und darf dann nur das Bleisalz in einer dünnen Platinschale wägen. Dann übergießt man dasselbe mit Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt als zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Hierauf zündet man den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hierdurch erzeugte Hitze bewirkt eine Zersetzung des Salzes, wobei dann fast immer auch die Säure selbst verbrennt. Mittels eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme einer Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu beendigen, oder um den Ueberschuß an Schwefelsäure zu entfernen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorsicht,

Einige Chemiker ziehen das essigsaure Blei dem salpetersauren vor; andere bringen die organische Säure mit einer Auflösung von Drittel essigsaurem Blei zusammen. Diese Methoden können allerdings in gewissen Fällen sehr zweckmäßig seyn, allein im Allgemeinen muß man immer durch vorläufige Versuche die Natur der Reagenzien zu bestimmen suchen, welche für jede besondere Säure sich am besten eignen.

2926. Es giebt nur sehr wenig Fälle, wo die Säure mit dem Bleioryd ein neutrales lösliches Salz bildet. Die Bereitung unterliegt in diesem Falle keiner Schwierigkeit, und fast immer verliert dann das Salz bei 120° seinen ganzen Wassergehalt.

Man kann das Austrocknen dieser Salze sehr beschleunigen, wenn man sie neben einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt. Thut man das Bleisalz in eine Röhre, welche man in ein Sandbad von 120° Wärme steckt und bringt das Ganze unter den Rezipienten, so findet das Austrocknen eben so vollkommen statt, als es außerdem erst nach Verlauf von mehreren Stunden der Fall seyn könnte. Hält das Salz noch Wasser zurück, so läßt sich annehmen, daß dieses durch kein anderes Mittel sich fortschaffen läßt. Statt der Luftpumpe kann man auch einen Strom trockne Luft anwenden. Die Figuren zeigen die einfachste Einrichtung, welche man dem Apparat, in dem sehr häufig vorkommenden Fall geben kann, wo sich um Austrocknung eines zu analysirenden organischen Körpers handelt. Die Apparate bedürfen keiner weiteren Erklärung. Man sieht sogleich, daß man mittelst des Hahnes oder des Hebers a, Luft durch die Röhre b strömen lassen kann, welche die Substanz enthält und in einem Marienbad sich befindet, das bis 100 , 120 oder selbst bis 150° erhitzt werden kann; die Luft strömt dann, nachdem sie eine Röhre mit Chlorcalcium passiert hat, ganz trocken hinein.

2927. Sobald das Bleisalz trocken ist, wägt man schnell ein oder zwei Grammen, die man zur Analyse bestimmt. Zuweilen absorbiren diese Produkte sogar während des Ab-

wägens Feuchtigkeits; in diesem Falle muß man durch sehr schnelles Wägen diese Veranlassung zu einem Fehler zu vermeiden suchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in demselben Schälchen, in welchem die Zersetzung vorgenommen werden soll. Diese kann auf verschiedene Weise geschehen, während die Resultate doch ziemlich mit einander übereinstimmen. Berzelius bringt die Substanz in ein Uhrglas, welches man gelinde über der Weingeistlampe erhitzt. Das organische Salz fängt nun Feuer, sobald es einen gewissen Hitze grad erreicht hat, und brennt dann wie Zunder, so daß man selbst die Lampe wegnehmen kann, sobald nur an irgend einem Punkt die Entzündung stattgefunden hat. Auf diese Weise geschieht sie langsam und ohne daß etwas herausgeschleudert werden könnte. Wollte man während der Verbrennung auch die Weingeistlampe gleichzeitig noch anwenden, so würde leicht durch das allzurasche Verbrennen ein Theil des Rückstandes herausgeworfen werden können. Ist die Verbrennung beendigt, so besteht der Rückstand aus Bleioryd und metallischem Blei. Man wägt ihn nun und übergießt ihn mit reiner Essigsäure, welche das Dryd auflöst. Das rückständige Blei wird ausgefüßt, getrocknet und gewogen. Berechnet man die ihm entsprechende Drydmenge, und addirt sie zu dem in der Essigsäure aufgelösten, so erhält man die Gesamtmenge von Bleioryd und daraus läßt sich dann leicht das Gewicht der organischen Säure berechnen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioryd in schwefelsaures Blei verwandeln, und darf dann nur das Bleisalz in einer dünnen Platinschale wägen. Dann übergießt man dasselbe mit Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt als zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Hierauf zündet man den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hierdurch erzeugte Hitze bewirkt eine Zersetzung des Salzes, wobei dann fast immer auch die Säure selbst verbrennt. Mittels eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme einer Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu beendigen, oder um den Ueberschuß an Schwefelsäure zu verjagen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorsicht, so

ist die Masse bald so trocken, daß man die Schale unten erhitzen kann, ohne daß vielleicht etwas davon herausgeschleudert werden könnte. Sollte das rückständige Bleisulphat nicht weiß seyn, so fängt man die Operation aufs Neue an und dann bekommt man ein sehr weißes und reines Salz, dessen Gewicht man nun bestimmen kann. Ist die zu bestimmende Säure flüchtig, so darf man nicht mehr Alkohol nehmen, als bloß zur Benetzung der Substanz nöthig ist, wodurch diese dann an allen Punkten leichter von der Schwefelsäure angegriffen wird.

Durch diese Versuche findet man das Verhältniß, in welchem die Säure sich mit Bleioryd verbindet, und durch einen Proportionalansatz findet man daraus die Säuremenge, welche einem Atom Bleioryd entspricht; diese Menge ist dann das Atomgewicht der Säure, oder wenigstens ein Multiplum oder Submultiplum dieses Gewichtes.

Kennt man das Gewichtsverhältniß, in welchem der organische Körper in dem Bleisalze vorhanden ist, so kann man dieses letztere mittelst Kupferoryd, gerade wie eine organische Substanz selbst, analysiren.

Das Bleioryd erleidet bei dieser Analyse keine Veränderung und muß als eine fremdartige Substanz betrachtet werden, deren Wirkung sich nur auf Verminderung des Gewichtes der analysirten Substanz beschränkt. Ist nun das Gewichtsverhältniß der Elemente bekannt, aus welchen die organische Säure besteht, so sucht man die Atomzahl, durch welche jedes dieser Elemente repräsentirt wird. Man bestimmt dann die Summe des Gewichtes dieser vereinigten Atome und findet, wenn der Versuch gelungen, daß sie gleich dem schon bestimmten Atomgewicht ist, oder wenigstens in einem einfachen Verhältniß zu ihm steht.

Einige weiter unten aufzuführende Beispiele werden einen richtigen Begriff von der Anwendung dieses Verfahrens geben, das sich nicht allein auf alle Säuren, sondern nach Berzelius auch auf viele andere organische Substanzen anwenden läßt, welche, obschon sie alle Eigenschaften eines neutralen Körpers besitzen, doch die Fähigkeit haben, sich in bestimmten Verhältnissen mit Bleioryd zu ver-

binden. Hierher gehören der Zucker, das Gummi und viele andere Körper.

2928. Sobald man findet, daß die entwässerte Säure, und diejenige, welche im Bleisalze existirt, auf gleiche Weise, zusammengesetzt sind, so muß man fürchten, daß das Salz selbst Wasser zurückgehalten hat. In diesem Falle muß man dann das Silbersalz bereiten und analysiren.

Ist dieses unlöslich, so erhält man es leicht, indem man eine Auflösung von neutralem Silbernitrat tropfenweise in eine ganz neutrale Auflösung des organischen Kali- oder Natronsalzes gießt. Das wohl ausgewaschene und getrocknete Salz kann sodann analysirt werden.

Ist dagegen das Silbersalz auflöslich, so bereitet man es, indem man die Säure direkte mit wasserhaltigem Silberoxyd oder kohlensaurem Silber zusammenbringt. Oft ist es schon hinreichend, wenn man in eine neutrale, etwas concentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber eine ebenso concentrirte Auflösung der organischen Säure gießt, die mit einer alkalischen Basis gesättigt ist. Nach einiger Zeit krystallisirt das organische Salz und wird durch Decantiren von der Mutterlauge gesondert, dann auf ungeleimtem Papier getrocknet.

Enthält das Silbersalz eine flüchtige Säure, so darf es nicht mittelst Wärme getrocknet werden. In diesem Falle kann man es leicht mit Hilfe der Luftpumpe entwässern, oder indem man es einige Tage lang neben eine Schale mit concentrirter Schwefelsäure unter eine Glocke stellt.

Ist das Silbersalz trocken, so läßt es sich schon sehr leicht bloß durch Zersetzung in der Hitze analysiren. Der Rückstand ist metallisches Silber. Man macht diese Analyse in einem kleinen Porzellan-Tiegel, der zuvor genau tarirt worden. Das Salz wird darin gewogen, hierauf mit dem Tiegel nach und nach erhitzt, und wenn die Säure verbrannt ist, steigert man die Hitze bis zur Rothglut, um die etwa noch vorhandenen Spuren von Kohle zu zerstören. Der Verlust giebt nun das Gewicht der Säure und des in der Basis enthaltenen Sauerstoffs. Da man das Gewicht des

übers kennt, so berechnet man daraus seinen Sauerstoffgehalt, der Gewichtrest drückt dann die Säuremenge aus.

Endlich schreitet man zur Elementaranalyse des Silbersalzes, und verfährt ganz so wie beim Bleisalz, wodurch man in den Stand gesetzt wird, die Resultate beider Analysen mit einander zu vergleichen.

2929. Streng genommen kann eine Säure selbst noch etwas Wasser zurückhalten, wenn sie mit Silberoxyd verbunden ist, und in diesem Falle giebt es nur zwei Methoden, um ihre wahre Natur auszumitteln. Man weiß, daß die Aetherarten, welche mittelst organischer Säuren gebildet werden, nur ein Atom Wasser enthalten. Man weiß auch ferner, daß der nämliche Fall bei den neutralen getrockneten Salzen statt findet, welche diese Säuren mit dem Ammoniak bilden.

Nun ist es aber nicht immer leicht ausführbar, Aether mit diesen Säuren zu erzeugen; in dem Falle jedoch, wo dies leicht geht, nimmt man stets seine Zuflucht zu dieser Art von Kontrolle. Die Analyse des Aethers geschieht ganz so wie die irgend einer andern organischen Substanz und seine stöchiometrische Formel läßt sich immer durch



ausdrücken, wenn man nämlich unter A die Formel der als wasserfrei angenommenen Säure versteht.

Läßt sich kein Aether darstellen, so untersucht man das Ammoniaksalz, was jedoch nicht immer leicht ist, denn viele dieser Verbindungen gehen sehr leicht in saure Salze über, und krystallisiren selbst nur in diesem Zustand.

Eine mit möglichster Genauigkeit ausgeführte Arbeit über die Ammoniaksalze der organischen Säuren wäre aus diesem Grunde ein äußerst nützlicher und wünschenswerther Beitrag zur organischen Chemie.

So lange bis man nun die Geseze näher kennt, nach welchen diese Säuren sich mit Ammoniak verbinden, muß man stets nur neutrale Salze zu erzeugen suchen, diese dann unter dem Recipienten der Luftpumpe entwässern, dafür sorgen, daß sie ihre Neutralität beibehalten, und dann gerade wie eine andere stickstoffhaltige Substanz analysiren.

unreinigt wäre, sich dieser im Gefäße festsetzen und das Gewicht des Dampfes scheinbar vermehren würde. Produkte, die rein genug sind, um ziemlich genaue analytische Resultate zu geben, können daher aus dem angeführten Grunde noch bei dieser Art von Versuchen sehr zweifelhafte Resultate geben; weshalb man hierzu nur absolut reine Stoffe anwenden kann.

Ich werde nun die Apparate, welche ich seit geraumer Zeit anwende, näher beschreiben, und die Vorsichtsmaßregeln angeben, welche mir unter verschiedenen obwaltenden Umständen nöthig zu seyn schienen; zugleich werde ich die von Mitscherlich bei diesem Verfahren eingeführte Modification erwähnen. Diese bestehen vorzüglich darin, daß man statt der Ballone cylindrische Röhren nimmt, welche an einem Ende spitzig ausgezogen sind. Da die Anwendung dieser Röhren besonders geformte Kessel erfordert, so habe ich mich nie derselben bedient. Ich bin übrigens fest überzeugt, daß die Dichtigkeitsbestimmung der Dämpfe so leicht ist, daß bald jeder, etwas sorgfältig arbeitende Chemiker sich dieses Verfahrens bedienen wird, um die Analyse der flüchtigen Körper dadurch zu prüfen. Man muß also diese Operation so einfach als möglich lassen, und sie recht praktisch machen, so daß man sie mit einem gewöhnlichen Kessel und einigen Stücken Eisendraht leicht ausführen kann. So verfuhr ich gleich anfangs und behielt dasselbe Verfahren bis jetzt immer bei, weil ich nie die Absicht hatte, einen Apparat mehr für die physikalischen Kabinette zu erfinden, sondern, weil ich den Chemikern ein einfaches und vorzüglich praktisches und doch genaues Verfahren an die Hand geben wollte. Die Röhren bieten übrigens den bedeutenden Nachtheil dar, daß sie zu wenig Gas aufnehmen, wenn man sie nicht von starkem Durchmesser nimmt, in welchem Falle sie wiederum schwer in eine Spitze ausgezogen werden können; wollte man dagegen sehr lange Röhren vorziehen, so erforderten diese kostspielige und unbequem zu handhabende Apparate.

2935. Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, muß man, um für jeden möglichen Fall gerüstet zu seyn, folgende Apparate vorrätzig haben :

nach, welche die Substanzen verändert werden, und dann die erzeugten Produkte aufs Sorgfältigste untersuchen. Man kann wohl im Allgemeinen behaupten, daß, indem man diese Art von Verbindungen der Einwirkung von Basen oder Säuren aussetzt, man fast immer neue Körper erzeugt, deren Atomgewicht bestimmbar ist, und die zu dem ersten Körper in so einfacher Beziehung stehen, daß sein eigenes Atomgewicht sehr sicher daraus gefunden werden kann.

Will man nur einen Schritt in der organischen Analyse thun, so begnügt man sich mit den ersten rohen Formeln. Bestimmt man aber das Atomgewicht durch zweckmäßige Versuche, so ist dieß der zweite, weit wichtigere Schritt. Gewähren aber diese stöchiometrischen Formeln Aufschlüsse, mit deren Hilfe man viele Erscheinungen in Verbindung mit einander bringen, und neue Resultate voraus bestimmen kann, so darf man behaupten, daß sich die organische Chemie, wenigstens in dieser Hinsicht, zu dem Range einer eigentlichen Wissenschaft erhoben hat. Diesen dritten Gesichtspunkt wollen wir nun in dem folgenden Kapitel gehörig zu würdigen versuchen.

Halß zusammen, und das erweichte Glas wird dicker. Sobald dieß in hinreichendem Grade stattgefunden, zieht man den Halß zu einer langen Haarröhre aus, und krümmt diese schnell so, daß die gebogene Röhre einen rechten Winkel mit der vorigen Richtung des Halßes bildet. Die Figuren stellen die verschiedenen Epochen dieser übrigens sehr einfachen Operation dar.

Man rißt den Halß in *a* mit einem scharfen Flintenstein und zieht etwas daran, damit die Röhre an der mit dem Stein bezeichneten Stelle glatt abbricht. Hierauf prüft man das haarröhrchenförmige Ende des Halßes mit einem Löthrohr: erweicht es leicht, so läßt sich der Kolben ohne Schwierigkeit zuschmelzen, und kann also angewendet werden.

Es trifft sich zuweilen, und besonders bei solchen Ballonen, welche lange an feuchten Orten gelegen sind, daß das Glas schuppig wird, wenn man es vor der Lampe erhitzt. Außerdem kann sich das Glas auch entglasen und erhärten dann. Zuweilen enthalten die Ballone auch etwas Blei, welches entweder absichtlich beigemengt worden, oder nur durch bleihaltiges Scherbenglas zufällig hinzugekommen ist. In diesen drei Fällen schmilzt das Glas schlecht vor dem Löthrohr und die Spitze ist dann schwer zuzuschmelzen. Es ist deshalb sehr anzurathen, das Glas vorher zu probiren, wenn man nicht Gefahr laufen will, einen Versuch zu machen, der erst am Ende der Operation mißglücken könnte.

Ist der zu einer Spitze ausgezogene Ballon trocken und enthält er Luft, welche man im allgemeinen als trocken ansehen kann, ohne daß ein bedeutender Fehler daraus erwächst, so bringt man ihn auf die Waage mit offner Spitze. Hat man eine Luftpumpe, so ist es besser, ihn zuvor mit sehr trockner Luft zu füllen. Man bringt den Ballon unter die Luftpumpe, pumpt die Luft aus und läßt dann wieder Luft hineintreten, welche zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre strömen muß. Wiederholt man dieselbe Operation zwei bis dreimal, so kann man die im Ballon enthaltene Luft vollkommen trocken erhalten. Hierauf bringt man nun den noch offenen Ballon auf die Waage und wägt ihn

ist zu Gebote stehenden Mittel nicht beseitigt werden können.

Einige Chemiker z. B. behaupten, daß die organischen Körper bloß aus Elementen bestünden, und nicht erst aus der Vereinigung einfacher präexistirender Verbindungen der Elementarstoffe hervorgegangen seyen; diese Chemiker nehmen diese Theorie der Mischung bloß bei unorganischen Körpern an; andere wiederum läugnen bei allen Verbindungen diese präexistirende Anordnung des kleinsten Theilchen (Moleküle). So z. B. betrachten die Ersteren das schwefelsaure Kali als eine Verbindung, bestehend aus Kali und Schwefelsäure, während sie nicht zugeben, daß der Alkohol aus Kohlenwasserstoff und Wasser zusammengesetzt ist. Die andern gehen noch weiter und behaupten, sowohl der Alkohol als die Schwefelsäure enthielten nur die Elemente der binären Verbindungen, aus denen man sich diese Körper gewöhnlich zusammengesetzt denkt *).

Die ganze Chemie ist gegenwärtig auf den zwischen den Körpern statt findenden Gegensatz gegründet, welcher so bemerkenswürdig mit den elektrischen Erscheinungen übereinstimmt. Durch die Annahme, daß die Kraft, welche chemische Verbindungen erzeugt, identisch mit der Elektricität sey, lassen sich so viele chemische Thatsachen erklären, daß es auch sehr natürlich ist, anzunehmen, daß eine chemische Verbindung nur zwischen zwei mit entgegengesetzten Elektricitäten besetzten Körpern statt haben kann; sei es nun, daß man einfache Körper oder Verbindungen mit einander in Berührung bringt. Alle in dem Gebiete der unorganischen Chemie aufgestellte Theorien beruhen auf dieser allgemeinen Ansicht.

Da man einerseits diese Grundlage der Mineralchemie, welche ich auf die organische Chemie überzutragen mich so sehr bestrebe, noch in Frage stellt, oder, wenn man sie auch für die Verbindungen in der leblosen Natur zugiebt, doch

*) Somit bestünde der Alkohol aus einer einfachen ternären Verbindung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und ebenso das schwefelsaure Kali aus Sauerstoff, Schwefel und Kalium. D. U.

des Ballons ununterbrochen in die Flüssigkeit, begießt denselben dann mit etwas Schwefeläther und bläst darauf, um die Verdampfung desselben zu beschleunigen. Die Absorption erfolgt dann schnell und die Flüssigkeit steigt in den Ballon.

Operirt man dagegen mit einer Substanz, deren Schmelzpunkt etwas höher ist, so erstarrt diese im Hals so bald sie eindringt und hindert die weitere Absorption. Um diesem Uebelstand zu begegnen, faßt man den Ballon mit einer Zange und erhitzt ihn auf Kohlenfeuer, so daß auch die Haarröhre an der Spitze heiß wird. Taucht man hierauf die Spitze in die flüssige Substanz, so steigt diese in derselben hinauf, ohne wieder zu erstarren, und gelangt in den Bauch des Ballons, in welchen man die erforderliche Menge eintreten läßt. Sobald dieß geschehen ist, setzt man den Ballon in das heiße Bad, in welchem der Versuch beendigt wird. Kocht die Substanz unter 80° , so wendet man hierzu Wasser an; Del dagegen, wenn sie unter 200° kocht, und endlich das Rose'sche Metallgemisch, wenn der Körper einen noch höhern Siedepunkt hat. Es ist selbst möglich, die Temperatur mit einem fetten Delbad bis auf 300° zu bringen; allein dann muß man den Versuch im Freien machen, um jede Feuergefährdung zu vermeiden. Wendet man diese Vorsichtsmaßregel an, so kann man bei organischen Substanzen die leichtflüssige Legirung entbehren.

Im Allgemeinen muß das Bad mindestens 20° oder besser noch 30 bis 40° über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden können. Die Erfahrung lehrt, daß wenn man es bei 8 bis 10° über jenen Siedepunkt bewenden läßt, so ist die gefundene Dichtigkeit etwas zu groß. Der Irrthum könnte dann ein Zwanzigstel oder ein Dreißigstel betragen, da das Gesetz von Mariotte oder Gay-Lussac dann nicht mehr strenge Anwendung bei Dämpfen findet, wenn diese bei einer Temperatur bestimmt werden, welche ihrem Verdichtungs- punkt sehr nahe liegt. Erhöht man die Temperatur aber 20 oder 30° darüber, so wird die Dichtigkeit sehr genau gefunden.

2938. Man befestigt den Ballon einfach in einem Bad, welches in einem gußeisernen Kessel sich befindet. Ich nehme z. B. einen starken eisernen Triangel, dessen Arme in S Form gekrümmt sind. Der Ballon wird auf dem Triangel gelegt, und mit drei Eisenbrähten darauf befestigt, die man über den Ballon zusammendreht, so daß derselbe nicht verrückt werden kann. Man taucht nun den Triangel in den Kessel und erhält ihn darin durch drei Bleigewichte, welche man an die drei Arme hängt. Ein in das Bad gestecktes Thermometer zeigt die Temperatur an. Man kann schon zuvor den Kessel über das Feuer setzen, so daß die Temperatur des Bades auf 40 bis 50° steigt. Taucht man nun das Dreieck nebst Ballon schnell hinein, so hat man nichts zu fürchten. Man verstärkt das Feuer nach Bedürfnis, bis endlich der Siedepunkt der Substanz erreicht ist.

Operirt man mit einem Wasserbad, so läßt man dieses kochen und erhält es in dieser Temperatur wenigstens zehn Minuten lang, ehe man den Ballon verschließt. In dem Augenblick, wenn der Siedepunkt der Substanz erreicht ist, sieht man aus der Oeffnung den Dampf stoßweise entweichen, bald aber bildet derselbe einen kontinuierlichen Strom. Ist endlich die überschüssige Flüssigkeit aus dem Ballon herausgetrieben, und es befindet sich nur noch Dampf in demselben, so hört das Ausströmen von Dampf fast auf, so daß nur von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen davon herausgetrieben werden, und zwar in dem Maße, als die noch höher steigende Temperatur den Dampf ausdehnt.

Ist endlich die Temperatur auf 100° gelangt und erhält sich auf diesem Punkte, so entbindet sich nach einigen Minuten nichts mehr. Man thut jedoch besser, das Wasser noch kurze Zeit im Sieden zu erhalten, damit man gewiß ist, daß im ganzen Apparat die Temperatur gleichmäßig ist. Den Ballon schmelze ich mit einem Löthrohr und einer einfachen Alkohollampe zu. Letztere besteht aus einer Gläseröhre, in der ein Docht sich befindet, und die man mit einem 10 bis 12 Centimeter langen eisernen Stiel hält. Es läßt sich hierbei weder ein Wachs- oder Talglicht anwenden, da diese durch den aus dem Ofen emporsteigenden heißen Luftstrom

schmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung gäbe, so daß das Zuschmelzen nur äußerst schwierig wäre. Mittelfst der kleinen Lampe, unter welche man eine Kupfer-
schaufel setzt, die als Schirm das Aufsteigen des heißen Dampfstroms hindert, damit die Flamme nicht gestört wird, schmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geschlossen zu seyn scheint, bläst man darauf, um sie abzufühlen und gewiß zu seyn, daß sie fest ist. Der Dampf verdichtet sich und bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Substanz zu thun, welche die Anwendung eines Delbades erheischt, so ist mehr Vorsicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Temperatur des Bades mit der des Dampfes genau übereinstimmt. Es ist begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades schnell steigt, das Del stets heißer seyn wird, als der Dampf, der seine Wärme erst vom Bad selbst empfängt. Dieses zeigt sich jedoch nicht, wenn man ein Bad von constanter Temperatur nimmt, wie z. B. kochendes Wasser; denn sobald dieses längere Zeit kocht, kann man versichert seyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Theilen des Apparates eingetreten ist. Vergleicht man beide Fälle, so findet man leicht das einzige Mittel, welches sich zur Vermeidung dieses nachtheiligen Umstandes beim Delbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur so weit gesteigert, daß sie sich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem sie fest stehen bleiben soll, so verschließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu ersticken, wodurch nun die Temperatur schon langsamer steigt. Ist man endlich nur noch 5 oder 6° von dem bestimmten Temperaturgrade entfernt, so nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr steigt die Temperatur sehr langsam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derselben zwischen dem Del und Dampf hergestellt. Hat man den gesuchten Hitzgrad erreicht, so schmelzt man den Ballon zu, und in demselben Momente

bestimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebst dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht sehr hatte sich zu verändern.

2940. Sobald man den Kessel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebst dem Ballon heraus und diesen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigste ab. Nachdem er trocken und erkaltet ist, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verlust an Gewicht genau bestimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Quecksilber und bricht sie ab, nachdem man dieselbe zuvor unter Quecksilber mit einem Flintenstein geritzt hat. Das Quecksilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Substanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengesetzten Fall bleibt noch Luft in demselben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, so hat dieß auf den Versuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um so viel kleiner gewesen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieses Luftvolum zu messen, bricht man nach und nach mittelst eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Quecksilber selbst ab, und fährt so lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterläßt man dieses Erweitern der Oeffnung, so könnte man unmöglich die Luft umleeren und messen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umgibt, sammelt man die Luft und bringt dieselbe nun über Wasser. Hier kann man sie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau messen, wobei man die Temperatur des Wassers genau bemerkt. Ist der Versuch wohl gelungen, so hat man selten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft übrig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder noch weniger.

Um den Gehalt eines Ballons zu finden, gießt man das darin befindliche Quecksilber in eine enge graduirte Röhre. Man kann auch nöthigenfalls das Quecksilber ausleeren und den Ballon mit Wasser füllen und wägen, wodurch man den Inhalt noch genauer bestimmen könnte.

schmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung geräthe, so daß das Zuschmelzen nur äußerst schwierig wäre. Mittelft der kleinen Lampe, unter welche man eine Kohlen- schaufel setzt, die als Schirm das Aufsteigen des heißen Luft- stroms hindert, damit die Flamme nicht gestört wird, schmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geschlossen zu seyn scheint, bläst man dar- auf, um sie abzukühlen und gewiß zu seyn, daß sie fest zu ist. Der Dampf verdichtet sich und bildet eine Flüssigkeits- säule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlos- sen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Substanz zu thun, welche die Anwendung eines Delbades erheischt, so ist mehr Vor- sicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Tem- peratur des Bades mit der des Dampfes genau überein- stimmt. Es ist begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades schnell steigt, das Del stets heißer seyn wird, als der Dampf, der seine Wärme erst vom Bad selbst empfängt. Dieses zeigt sich jedoch nicht, wenn man ein Bad von kon- stanter Temperatur nimmt, wie z. B. siedendes Wasser; denn sobald dieses längere Zeit kocht, kann man versichert seyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Thei- len des Apparates eingetreten ist. Vergleicht man beide Fälle, so findet man leicht das einzige Mittel, welches sich zur Vermeidung dieses nachtheiligen Umstandes beim Delbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur so weit gesteigert, daß sie sich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem sie fest stehen bleiben soll, so verschließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu ersticken, wodurch nun die Temperatur schon langsamer steigt. Ist man end- lich nur noch 5 oder 6° von dem bestimmten Temperatu- grade entfernt, so nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr steigt die Temperatur sehr langsam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derselben zwischen dem Del und Dampf hergestellt. Hat man den gesuchten Hitzgrad erreicht, so schmelzt man den Ballon zu, und in demselben Momente

bestimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebst dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht Zeit hatte sich zu verändern.

2940. Sobald man den Kessel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebst dem Ballon heraus läßt diesen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigste ab. Nachdem er trocken und erkaltet ist, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verlust an Gewicht genau bestimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Quecksilber und bricht sie ab, nachdem man dieselbe zuvor unter Quecksilber mit einem Flintenstein geritzt hat. Das Quecksilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Substanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengesetzten Fall bleibt noch Luft in demselben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, so hat dieß auf den Versuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um so viel kleiner gewesen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieses Luftvolum zu messen, bricht man nach und nach mittelst eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Quecksilber selbst ab, und fährt so lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterließe man dieses Erweitern der Oeffnung, so könnte man unmöglich die Luft umleeren und messen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umstürzt, sammelt man die Luft und bringt dieselbe nun über Wasser. Hier kann man sie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau messen, wobei man die Temperatur des Wassers genau bemerkt. Ist der Versuch wohl gelungen, so hat man selten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft übrig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder noch weniger.

Um den Gehalt eines Ballons zu finden, gießt man das darin befindliche Quecksilber in eine enge graduirte Glocke. Man kann auch nöthigenfalls das Quecksilber ausleeren und den Ballon mit Wasser füllen und wägen, wodurch man den Inhalt noch genauer bestimmen könnte.

lich wieder auf den Ursprung der Körper gegründet ist, und durchaus in keiner Beziehung zu ihrer Natur selbst steht. Vergeblich suchte ich nach einer andern Definition, und gerade weil ich nicht im Stande war, eine bessere zu finden, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, daß die organische Chemie von der unorganischen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernste behaupten wollen, daß das Cyan und der Kohlenwasserstoff, welche beide einzig und allein immer nur bei der Zersetzung organischer Stoffe zum Vorschein kommen, der Mineralchemie angehörende Produkte seyen, während die Sauerfleesäure, der Alkohol, der Aether, die Schwefelweinsäure, der Harnstoff organische Substanzen wären? Ich suche vergebens nach einem Unterschiede, welcher diese Körper von einander zu trennen vermöchte, finde aber durchaus keinen.

2953. Meiner Meinung nach giebt es keine eigentlichen organischen Stoffe. Nämlich ich erblicke nur in den organisirten Wesen sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihres Entstehens einwirken und auf solche Weise aus wenigen Elementen sehr verschiedene unorganische Verbindungen erzeugen.

Die lebenden Wesen realisiren nun, hinsichtlich der Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Luft und des Wassers, dasjenige, was die großen Erdrevolutionen in Beziehung auf die Verbindungen der Kieselsäure mit den sich ihr darbietenden Basen hervorgebracht haben. In beiden Fällen zeigen sich dieselben verwickelten Verhältnisse. Diejenigen Chemiker, welche behaupten, daß die organischen Substanzen ganz eigenthümlich zusammen gesetzt sind, scheinen mir ihre Ansicht eben sowohl begründet zu haben, als diejenigen Mineralogen, welche in den Mineralien etwas anderes als gewöhnliche chemische Verbindungen erblicken wollen. Berzelius, der so lange gegen diese Ansichten kämpfte, und endlich hinsichtlich der Mineralspezien einen vollkommenen Sieg errang, war doch in der organischen Chemie anderer Meinung, und ließ sich hier, wie mir scheint, durch dieselben Ideen leiten, welche er in diesem besondern Falle bereits als unhaltbar widerlegt hatte.

Ich glaube die Ursachen, welche eine Trennung der unorganischen Chemie von der organischen herbeiführten, können in folgenden Betrachtungen kurz zusammengefaßt werden.

In der organischen Chemie kann eine kleine Anzahl Elemente eine große Menge von Verbindungen erzeugen. Diese Verbindungen aber sind nicht sehr beständig, und verändern sich außerordentlich leicht. Die Mischungsgesetze, welche in der unorganischen Natur aufgefunden wurden, sind zur Erklärung der in der organischen Natur beobachteten Thatsachen unzureichend, gerade als wenn in denselben noch eine Art von Leben zurückbliebe, und ihnen das Siegel der Eigenthümlichkeit aufdrückte, woran dieselben sogleich erkannt werden können.

So erkläre ich mir, wie die Chemiker, welche anfangs, bloß um die ungeheure Mannigfaltigkeit von Stoffen zu ordnen, alle Substanzen organischen Ursprungs zusammenstellten, und zuletzt diese Klassifikation als vernünftig begründet ansahen.

Alein es war, wie ich bereits erwähnt habe, leicht begreiflich, daß der Kohlenstoff, die Luft und das Wasser, unter so vielerlei Formen und in so verschiedenen Apparaten aufeinander wirkend, so mannigfaltige Verbindungen in der organischen Natur erzeugen konnten. Sehen wir nicht auch, wie selbst die unorganische Chemie in dem Maße komplizirt wird, als wir neue wirksame Agentien entdecken?

Die Unbeständigkeit der organischen Verbindungen und ihre besondern Modifikationen sind Thatsachen, welche man schon im Voraus vermuthen konnte, sobald man wahrnahm, daß die Elemente, aus denen sie sich erzeugen, so mannigfaltige Verbindungen mit einander zu bilden fähig sind.

2954. Seit langer Zeit schon habe ich übrigens einen Charakter erkannt, der sich in vielen organischen Substanzen darstellt, wenn man nämlich annimmt, daß die Anordnung ihrer kleinsten Theilchen so ist, wie ich es mir vorstelle. Dieser Charakter zeigt sich so selten in der Mineralchemie, daß man, streng genommen, darin die Erklärung

der Eigenschaften suchen könnte, welche die organischen Verbindungen von allen Uebrigen zu unterscheiden scheinen.

Es existiren in vielen organischen Körpern wahrscheinlich zwei binäre Verbindungen in einem differenten elektrischen Zustand, und in jedem derselben findet sich ein gemeinschaftliches Element, nämlich der Kohlenstoff. Während nun der Kohlenstoff in der Säure elektropositiv ist, befindet er sich in der Basis als elektronegativer Bestandtheil.

Dieses Verhältniß zeigt sich in der Mineralchemie nirgends als bei dem salpetersauren Ammoniak, in welchem sich der Stickstoff in zwei entgegengesetzten Zuständen in Säure und Basis befindet.

Der Oxaläther z. B., der als eine Verbindung von Sauerkleeensäure, Kohlenwasserstoff und Wasser betrachtet wird, enthält Kohlenstoff in der Säure als positiven und in der Basis als negativen Bestandtheil. Daraus läßt sich nun folgern, daß die Elemente sich auf mannigfaltige Weise gruppiren können. Allein anstatt diese Regel auf die Elemente der organischen Körper zu beschränken, glaube ich wohl kühn behaupten zu dürfen, daß sie sich später noch auf alle ausdehnen wird.

2955. Wenn ich wünsche, daß die unnütze Scheidewand, welche beide Naturreiche bisher noch trennt, bald fallen möchte, so rührt dieß nur allein von der innigen Ueberzeugung her, daß die künftigen Fortschritte der allgemeinen Chemie besonders der Anwendung der in der organischen Chemie aufgefundenen Gesetze zugeschrieben werden müssen. Die Natur hat, indem sie unter unsern Augen drei oder vier Elemente so mannigfaltig gestaltet, uns gelehrt, was man von der erst in der Entwicklung begriffenen Wissenschaft in Zukunft hoffen darf, und welche Hilfsquellen ihr zu Gebote stehen, wenn man im Stande seyn wird, auch die übrigen Elemente nach denselben Gesetzen miteinander zu vereinigen.

Es darf also nicht überraschen, daß die organische Chemie uns neue Vorbilder darbietet; ich bin im Gegentheil erstaunt, daß sie nicht verschiedener sind, als die entsprechenden Mineraltypen; auch bin ich weit entfernt, mich darauf zu beschränken, Gesetze aus der Mineralchemie auf die or-

anische Chemie anwenden zu wollen, vielmehr glaube ich, daß einst und vielleicht bald die organische Chemie zum Muster für die Mineralchemie wird dienen können.

So werden dann die genauer erforschten organischen Körper sich einfacher Gesetzen unterordnen lassen, während die besser erkannten Kräfte der Mineralchemie zusammengesetztere Verbindungen erzeugen. Man wird also erst später beide Zweige der Chemie mit einander vereinigen müssen, denn obschon man bereits die Nothwendigkeit davon einseht, so würde es für jetzt doch noch zu früh seyn.

Nach dieser Annahme wird es den Leser nicht mehr überraschen, zu sehen, daß es organische Körper giebt, welche, vermöge ihrer Eigenschaften, leicht zu Mineralsubstanzen gestellt werden können, während wieder andere, minder genau gekannte, sich sehr weit davon zu entfernen scheinen.

2956. Die Theorien, welche nun besprochen werden sollen, sind allerdings noch nicht für absolute Wahrheiten zu nehmen, und es kann Jeder davon halten, was ihm gut dünkt. Eben so leuchtet es ein, daß die ersten Urheber derselben, oder Diejenigen, deren Ansichten ganz damit übereinstimmen, keineswegs nur allein den Ausdruck der Wahrheit darin zu erblicken glauben. Diese Theorien können gegenwärtig nur als nützlich betrachtet werden, denn sie haben den Zweck, eine große Menge von Körpern in Gruppen zu ordnen, theils zur Erleichterung des Studiums, theils zu viele verwickelte Erscheinungen ganz einfach sich vorstellen zu können. Außerdem wird man dadurch in den Stand gesetzt, viele neue Reactionen voraus zu sagen, oder es läßt sich auch die Existenz unbekannter Körper erschließen, welche durch Methoden erzeugt werden können, die die Theorie uns lehrt.

Betrachtet man die vorübergehenden Theorien, welche wir in der organischen Chemie annehmen, von diesem Gesichtspunkte aus, so genügen sie schon, wenn sie die bekannten Thatfachen befriedigend erklären; liefern aber zweierlei Theorien eine gleichgute Erklärung, so muß man stets die allgemeinste und einfachste vorziehen, besonders wenn sie zu vielen Fol-

gerungen führt, die unmittelbar zu neuen Versuchen veranlassen.

Unabhängig von den schon früher dargestellten Gründen, welche mich veranlassen, als Grundsatz aufzustellen, daß die in der organischen Chemie waltenden Gesetze eben so einfach und klar sind als die der Mineralchemie, werde ich dieß hier zum Schlusse noch einmal zur Sprache bringen. Dieser Idee verdanken wir in der That auch die vielen Untersuchungen, womit die organische Chemie fortwährend bereichert wird. Man macht dieselben dann nicht allein in der Absicht das Mischungsverhältniß der Elemente irgend eines Körpers kennen zu lernen, sondern man trachtet auch stets, dadurch ein neues Gesetz zu entdecken, welches fruchtbringend für die weitere Entwicklung der Wissenschaft werden kann. Nun aber können diese Gesetze nur aufgestellt werden, wenn man irgend eine Anordnung der kleinsten Theilchen zugiebt, wodurch die gewöhnlich sehr komplizirten Formeln vereinfacht werden, wie dieß in folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

2957. Theorie der Amide *). Die Analyse des Dramides zeigte, daß dieser Körper besteht aus

4	Atomen	Kohlenstoff
2	•	Sauerstoff
2	•	Stickstoff
4	•	Wasserstoff

und da seine Reactionen beweisen, daß es sich unter mancherlei Umständen in sauerklee-saures Ammoniak oder in Sauerklee-säure und Ammoniak verwandelt, so gieng daraus eine Theorie hervor, die sich bald auf mehrere ähnliche Verbindungen anwenden ließ. Man betrachtete das Dramid als eine Verbindung zweier binär zusammengesetzter Elemente,

*) Amid nennt der Verfasser eine hypothetische, noch nicht isolirt dargestellte Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff (Az^2H^4), welche weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und mit andern binären Verbindungen vereinigt, gewöhnlich als ein Produkt der Reaction des wasserfreien Ammoniaks auf verschiedene wasserfreien Säuren sich darstellt. Man sehe weiter unten Dramid, Succinamid, Sulphamid, Carbonamid.

und nimmt an, daß es aus Kohlenoxyd und einem besondern Stickstoffwasserstoff bestehe, der weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. Das Dramid würde dann durch die Formel $C^4 O^2 + Az^2 H^4$ ausgedrückt werden können.

Durch folgende Betrachtung findet man leicht, welcher von beiden Bestandtheilen als der elektronegative angesehen werden muß: man weiß, daß überhaupt ein Körper, welcher das Wasser zerlegt, sich der beiden Elemente desselben in der Art bemächtigt, daß der negative Bestandtheil den Wasserstoff und der positive den Sauerstoff anzieht. Da nun das Dramid das Wasser zerlegt, um sich in sauerstoffsaures Ammoniak zu verwandeln, so geht daraus hervor, daß der Stickstoffwasserstoff, der sich des Wasserstoffs bemächtigt, das negative Element seyn muß, wogegen das Kohlenoxyd, welches sich mit dem Sauerstoff verbindet, die elektropositive Rolle in der Verbindung spielt.

Betrachten wir nun auch den Harnstoff auf ähnliche Weise. Es enthält derselbe

4	Atome	Kohlenstoff
2	•	Sauerstoff
4	•	Stickstoff
8	•	Wasserstoff.

Er verhält sich übrigens ganz wie das Dramid und verwandelt sich in vielen Fällen unter Wasserzerlegung in kohlensaures Ammoniak, oder auch in Kohlensäure und Ammoniak; seine stöchiometrische Formel wird dann diesen Betrachtungen zufolge $C^4 O^2 Az^4 H^8$, in welcher man das Kohlenoxyd und den Stickstoffwasserstoff wieder auftreten sieht, die wir bereits im Dramid mit einander verbunden fanden. Auch hier und zwar aus gleichem Grunde spielt das Kohlenoxyd die positive und der Stickstoffwasserstoff die negative Rolle.

Die Grundsätze, nach welchen man die Eigenschaften des Dramides und des Harnstoffs erklärt, können beinahe als der Ausdruck der Wahrheit betrachtet werden; aber eine noch gründlichere Prüfung des Verhaltens dieser Verbindungen läßt dieselben von einem höhern Gesichtspunkte aus be-

trachten, und leiht der Theorie der Amide ein noch größeres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, daß Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis) ähnlich wie die Wasserstoffsäuren übernehmen, und dann indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff entweder ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerklee-saure Ammoniak sich in Dramid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelt welcher man die Verwandlung eines salzsauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann



Aus ähnlichen Betrachtungen läßt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerklee-sauren Ammoniaks oder der Sauerklee-säure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Dramid in sauerklee-saures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerklee-säure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Dramid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloryd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Dramid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoryd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff Amid, so würde man haben:

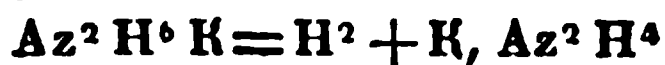
Amidür des Kohlenoryds $= \text{C}^4\text{O}^2 + \text{Az}^2\text{H}^4$ oder Dramid:

Doppelamidür d. Kohlenoryds $= \text{C}^4\text{O}^2 + \text{Az}^4\text{H}^8$ od. Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten That-sachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser voraussehen, ordnen und erklären zu können, so muß man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräumen.

men. Um die Richtigkeit dieser Theorie zu ermitteln, muß man die Thatsachen, welche den im Dramid angenommenen negativen und positiven Körper betreffen, so wie die Substanz selbst genau prüfen und untersuchen, ob nicht nur der Wahrscheinlichkeit nichts entgegensteht, sondern ob besonders diese Thatsachen aus einer unbestreitbaren Analogie schon erschlossen werden konnten.

2958. Beachten wir jedoch zuvörderst, daß wenn das Ammoniak sich, obschon im entgegengesetzten Sinne, wie eine Wasserstoffsäure verhält, so muß es sich auch wie diese gegen die Metalle verhalten, weil, indem es Wasser verliert, die noch übrig bleibenden Elemente einen elektronegativen Körper bilden. Also müssen sich, indem man z. B. Kalium und Natrium mit Ammoniak erhitzt, Amidüre dieser Metalle bilden, deren Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften man vorher bestimmen kann. Diese Amidüre müssen sich nach folgender Formel bilden:



Mit andern Worten, daß Kalium und Natrium müssen, indem sie auf das Ammoniak einwirken, zwei Volume Wasserstoff liefern, wenn vier Volume Ammoniak zersezt werden. Also müssen die erwähnten Metalle, indem sie auf Ammoniak wirken eben soviel Wasserstoff entbinden, als wenn sie auf das Wasser einwirkten. Dieses Resultat haben genau Gay-Lussac und Thénard bei ihren zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand erhalten. Sie aber haben sie beobachtet, daß dem Volum nach doppelt so viel Ammoniak verschwunden ist, als Wasserstoff erzeugt wurde. Bei ihren Versuchen ergab sich, daß für vier Volume frei gewordenen Wasserstoff nie mehr als sieben Ammoniak zersezt wurden. Es sind also neue Versuche nöthig, um diesen Punkt ins Klare zu setzen.

Da übrigens dasjenige, was wir als Kaliumamidür betrachten, sich durch die Einwirkung der Wärme in Stickstoffkalium verwandelt, und weil diese Stickstoffverbindung selbst sich in Ammoniak und Kali durch die Einwirkung des

Wassers verwandelt, so muß erst untersucht werden, ob diese beiden Thatsachen sich erklären lassen. Man hat also:



Die erste Formel repräsentirt die Wirkung des Feuers auf das Kaliumamidür; die zweite dagegen, die das Wasser auf die Stickstoffverbindung, die dadurch erzeugt wird. Die erste dieser Formeln zeigt, wie schwer die Bereitung des Kaliumamidürs ist, ohne daß zugleich etwas von der Stickstoffverbindung sich dabei erzeugt, und sie erklärt zugleich den schon weiter oben angeführten Unterschied, der zwischen den Formeln und den Versuchen von Gay-Lussac und Thénard sich darstellt.

Es wäre möglich, daß die bis jetzt noch unter dem Namen Chlor- und Jod-Stickstoff aufgeführten Körper nur Verbindungen von Chlor oder Jod mit Amid wären.

2959. Das Kohlenoxyd kann auch als ein Radical betrachtet werden, welche Ansicht ich früher schon aufgestellt habe. Unter dieser Voraussetzung würde die Chlorkohlensäure (§. 513) ein wirkliches Chlorid des Kohlenoxydes seyn und die Kohlensäure und Sauerfleesäure würden dann Dryde desselben seyn. Die Formeln der Sauerfleesäure und Kohlensäure könnten dann folgendermassen ausgedrückt werden:



Die des Chlorkohlenoxydes würde seyn $C^2O + Ch^2$.

Betrachtet man nun das Dramid und den Harnstoff, so begreift man ihre Natur jetzt leichter, denn der letztere wird dem Chlorkohlenoxyd und das Dramid der Verbindung $C^4O^2 + Ch^2$ ähnlich. Es würde in der That auch die Reaction dieser verschiedenen Verbindungen auf das Wasser gleiche Resultate geben.

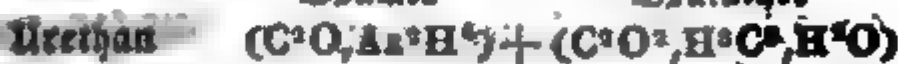


Finden wir endlich in dem Diamid und Harnstoff dieselben Eigenschaften, welche auch den Chloriden zukommen, nämlich die Fähigkeit sich mit neutralen Verbindungen derselben Ordnung zu vereinigen? Um sich zu überzeugen, daß es sich wirklich so verhält, braucht man nur auf folgende Formeln hinzublicken:



Diamid

Dialäther



Harnstoff

Karbonäther

Es ist klar, daß die in solchen Formeln ausgedrückten Verbindungen denjenigen entsprechen, welche das Kochsalz mit dem Traubenzucker und Harnzucker eingeht.

Ohne also behaupten zu wollen, daß diese verschiedenen Beispiele hierdurch, der Wahrheit vollkommen getreu abbilden, darf man doch wenigstens behaupten, daß, wenn man einen elektronegativen Körper Az^2H^2 in den Mischen annimmt, man viele Thatsachen erklären kann, ohne aus der gewöhnlichen Sphäre chemischer Begriffe herauszutreten; auch läßt sich dann durch einfache Schlüsse die Existenz einer großen Menge neuer Verbindungen voraussehen.

2960. Theorie der Aether. Diese Theorie umfaßt so zahlreiche und interessante Thatsachen, daß wir uns veranlaßt sehen, hier eine gedrängte Darstellung derselben zu geben.

1.) Die Mischung des Alkohols kann in Folge seiner Analyse und der Dichtigkeit des Dampfes durch ein Volum Wasserdampf und ein Volum Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) ausgedrückt werden.

2.) Behandelt man ihn in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure, so liefert er Schwefeläther, dessen Mischung als aus einem Volum Wasserdampf und zwei Volumen Kohlenwasserstoff bestehend, betrachtet werden kann.

3.) Die Wasserstoffsäuren erzeugen, wenn sie auf Alkohol reagiren, Aether, deren Mischung durch gleiche Volume Kohlenwasserstoff und Säure ohne Wassergehalt ausgedrückt werden kann.

4.) Die Sauerstoffsäuren geben mit Alkohol Aether, in denen durch die Analyse vier Volume Kohlenwasserstoff, ein Atom Säure und zwei Volume Wasserdampf gefunden werden.

5.) Behandelt man diese letztern Aether durch Alkalien, so wird die darin befindliche Säure gesättigt, und die übrigen Elemente binden zwei Volume Wasser und geben wieder Alkohol.

6.) Die Schwefelsäure erzeugt mit Alkohol gemischt unmittelbar eine saure Verbindung, in welcher man vermittelt der Analyse zwei Atome Säure auf vier Volumen Kohlenwasserstoff und vier Vol. Wasserdampf gefunden hat. Es ist dieß die Schwefelweinsäure, deren Sättigungscapacität genau halb so groß als die der darin enthaltenen Schwefelsäure ist.

7.) Destillirt man Schwefelsäure mit einer angemessenen Menge Alkohol, so erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus vier Volumen Kohlenwasserstoff, einem Atom Säure und einem Volum Wasser besteht.

Außer diesen Hauptverbindungen oder Reactionen kennt man noch viele andere, welche der daraus abgeleiteten Theorie keineswegs widersprechen und folglich keiner besondern Erwähnung verdienen.

2961. Diese Theorie gründet sich auf die Annahme, daß das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, die Rolle einer Basis in diesen Verbindungen spielt. Man erklärt dann die oben erwähnten Thatsachen sehr einfach, so daß man dieselben, wie es scheint, nicht besser ordnen kann, denn seit mehreren Jahren schon hat man es vergeblich auf andere Weise versucht. Wir lassen hier die ganze Reihe der Verbindungen folgen, auf welche diese Theorie anwendbar ist.

C^8H^8 — Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas)

C^8H^8, Ch^4 — Chlorkohlenwasserstoff (Chloräther)

C^8H^8, H^2O — Schwefeläther

C^8H^8, H^4O^2 — Alkohol

C^8H^8, H^2Ch^2 — Hydrochloräther

C^8H^8, H^2I^2 — Hydriodäther

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^4\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Sauerfleeäther

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{Az}^2\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Salpeteräther

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^8\text{H}^6\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Essigäther

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Benzoeäther

$\text{C}^2\text{H}^2, 2\text{SO}^2, \text{H}^4\text{O}^2$ — Schwefelweinsäure

$\text{BaO}, \text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2, \text{SO}^2, \text{H}^4\text{O}^2$ — schwefelweinsaurer Baryt

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{SO}^2, \text{HO}^1$ — neutraler schwefels. Kohlenwasserstoff

$\text{C}^2\text{H}^2, 2\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ — Aethionsäure

$\text{BaO}, \text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2, \text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$ — äthionsaurer Baryt

$\text{C}^2\text{H}^2, 2\text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Isäthionsäure

$\text{BaO}, \text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^2, \text{SO}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Isäthionsaurer Baryt

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{PO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ — Phosphorweinsäure

$2\text{BaO} + \text{C}^2\text{H}^2 + \text{PO}^2, \text{H}^2\text{O}$ — Zwei Drittel phosphors. Bar.

2962. Ausser der bereits erwähnten Theorie haben die Aether derselben noch eine zweite aufgestellt, welche darin besteht, den Schwefeläther selbst als eine Basis anzusehen und zwar als ein noch nicht im isolirten Zustande dargestelltes Oxyd von Kohlenwasserstoff. Nach dieser Hypothese verwandeln sich die oben aufgeführten Formeln folgendermaßen.

$\text{C}^2\text{H}^2, \text{Ch}^2$ — Chlorkohlenwasserstoff

C^2H^2 — Kohlenwasserstoff

C^2H^{10} — Unbekanntes Radical

$\text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}$ — Schwefeläther

$\text{C}^2\text{H}^{10}\text{O} + \text{H}^2\text{O}$ — Alkohol

$\text{C}^2\text{H}^{10} + \text{Ch}^2$ — Hydrochloräther

$\text{C}^2\text{H}^{10} + \text{I}^2$ — Hydriodäther

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{O} + \text{C}^4\text{O}^2$ — Sauerfleeäther

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{O} + \text{Az}^2\text{O}^2$ — Salpeteräther

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{O} + \text{C}^8\text{H}^6\text{O}^2$ — Essigäther

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{O} + \text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^2$ — Benzoeäther

$\text{C}^2\text{H}^2\text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}, \text{SO}^2$ — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{O} + 2\text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ — Schwefelweinsäure

$\text{BaO}, \text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}, \text{SO}^2 + \text{H}^2\text{O}$ — schwefelweins. Baryt

$\text{C}^2\text{H}^{10}, \text{SO}^2 + \text{C}^2\text{H}^{10}\text{O}, \text{SO}^2$ — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff

$C^8H^{10}O, 2SO^3$ — Äthionsäure und Isäthionsäure

$BaO SO^3 + C^8H^{10}O, SO^3$ — äthionsaurer und isäthioner Baryt

Um also die nämlichen Verbindungen durch stöchiometrische Formeln auszudrücken, muß man bald C^8H^8 bald C^8H^{10} zu Hilfe nehmen, wodurch diese Betrachtung etwas verwickelt wird, ohne daß man hierdurch mehr Sicherheit für die Richtigkeit dieser Ansicht erhielte.

Bergelius, der kürzlich diese Hypothese wieder in Sprache gebracht, geht noch weiter. Er betrachtet den Alkohol nicht nur als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffes Aethers, sondern als ein Dryd eines eigenthümlichen Kohlenwasserstoffes. Es bekommt der Alkohol dann die Formel C^4H^6O . Betrachtet man aber die Sache so, dann würde Schwefelweinsäure $C^4H^6O + SO^3$ eine neutrale Verbindung seyn, und die schwefelweins. Salze $BaO, SO^3 + C^4H^6O, SO^3$ würden sesquibasische *) Salze seyn; allein die Richtigkeit dieser Annahme ist sehr zu bezweifeln, wenn man nur bedenkt, daß der erste dieser Körper eine sehr kräftigere Base ist, und daß die Salze, welche sie bildet, vollkommen neutral sind. Nachdem diese Modification auf die zweite Theorie ausgedehnt worden, so kann man wenigstens immer zwischen ihr und der ersten wählen, weil sie streng genommen, diese beiden bekannten Thatsachen erklären.

2963. Wenn man beweist, daß diese beiden Theorien im Grunde nur Modificationen einer und derselben Ansicht sind, so wird dadurch die Frage sehr vereinfacht.

Folgende Vergleichung scheint mir dieß außer Zweifel zu stellen.

Ammoniak, $Az^2H^6 = Az^2H^6$

Salzsaures Ammoniak, $Az^2H^6, Ch^2H^2 = Az^2H^8, Ch^2$

Jodwasserstoff. Ammoniak $Az^2H^6, I^2H^2 = Az^2H^8, I^2$

Salpeters. Ammoniak $Az^2H^6, Az^2O^5H^2O = Az^2H^8, O + A$

Schwefels. Ammoniak $Az^2H^6, SO^3, H^2O = Az^2H^8, O + SC$

Aus dieser Annahme läßt sich wieder folgern:

*) Sesquibasische Salze sind solche, in welchen die Menge der Basis zu der Säuremenge in den Neutralsalzen sich wie $1\frac{1}{2} : 1$ verhält.

Das Atomgewicht des Chlorals kann auf verschiedenem Wege bestimmt werden. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 5,1; berechnet man ihn nun nach der gegebenen Formel, so hätte man

$$C^1 = 1,6864$$

$$H = 0,0688$$

$$O = 1,1024$$

$$Cl^1 = 7,3380$$

$$10,1958$$

Nimmt man nun an, daß diese Zahl zwei Volume Chloral ausdrückt, so erhält man, wenn man diese Summe durch zwei dividirt, 5,0979 als Dichtigkeit des Chloraldampfes, welches mit dem Versuche fast gänzlich übereinstimmt.

Da es nun wahrscheinlich ist, daß das Atom Chloral, so wie die Atome der meisten neutralen Körper, vier Volume Dampf geben, so muß man daraus schließen, daß das wahre Atomgewicht dieses Körpers der Formel $C^1H^2O^2Cl^1$ entspricht.

Das Chloral wird durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt, und da diese Reaction sehr einfach ist und sich nur darauf beschränkt, daß dem Alkohol Wasserstoff entzogen und Chlor von demselben aufgenommen wird, so darf man wohl annehmen, daß diese Reaction so stattfindet, daß man schon aus ihr selbst das Atomgewicht des Chlorals bestimmen kann. Man muß deshalb das durch den Dampf gegebene Gewicht dieser Prüfung unterwerfen.

Die Formel des Alkohols ist gleich $C^1H^2O^2$

Die des Chlorals " " " " " $C^1H^2O^2Cl^1$

Es hat also der Alkohol verloren " H^1O

und dagegen aufgenommen " " " " " Cl^1

aus jedem Atom Alkohol ein Atom Chloral zu erzeugen, was, aus der Einfachheit der Verhältnisse zu schließen, die Formel sehr wahrscheinlich macht.

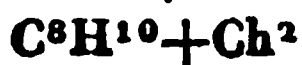
Untersucht man andererseits die Einwirkung der Alkalien auf das Chloral, so findet man, daß dieser Körper sich in Ameisensäure und in Chloroform verwandelt, dessen Formel durch $C^1H^2Cl^1$ ausgedrückt wird. Die für das Chloral ange-

„Wir hoffen jedoch, daß unsere Ansicht allgemein genommen werden wird, denn als das sicherste Kennzeichen der basischen Natur des ölbildenden Gases bietet sich hier dessen Fähigkeit dar, die sauren Eigenschaften in erwähnten Verbindungen gänzlich zu zerstören; und in That es giebt wenige Salze, welche neutraler sind als Aether. Uebrigens bietet ihr liquider oder gasförmiger Zustand keine Schwierigkeit mehr dar, denn es giebt ja a liquide Ammonialsalze und das hydrocyansaure Ammoniak fast gasförmig.“

Als wir diese Theorie aufstellten, hofften wir, daß schnell angenommen und den Chemikern bei Erörterungen ähnlicher Thatsachen sichere Anhaltspunkte gewähren werde. Diese Erwartung ist zum Theil in Erfüllung gegangen; man hat sie benützt ohne sie selbst anzunehmen, und hat zahlreiche Einwürfe gegen dieselbe aufgebracht, von welchen jeder entscheidend seyn sollte, ohne daß jedoch nur einziger wirklich gegründet war, was man auch jetzt ankennt.

2965. Nachdem alle Einwürfe vorgebracht worden erkannte man auch, daß die dem Alkohol und Aether betreffenden Thatsachen, zur Begründung einer Theorie vollkommen genügen, aber man zog jene, welche wir als die unwahrscheinliche bezeichneten, derjenigen vor, die wir angenommen hatten. Wir lassen hier noch einige Bemerkungen über diesen Gegenstand folgen.

Streng genommen, ist es sehr begreiflich, daß man den Hydrochloräther nicht bloß als eine Verbindung von Hydrochloresäure und ölbildendem Gase vorstellen kann, sondern auch als eine Verbindung von Chlor mit einem noch unbekannten Kohlenwasserstoff, welche Vorstellungsweise in den zwei folgenden Formeln

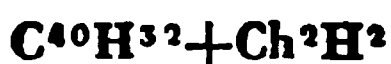


ausgedrückt ist.

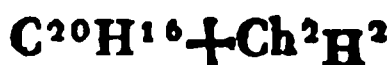
Allein man findet bei dieser Annahme kein Mittel die Schwierigkeiten zu beseitigen, welche sich hinsichtlich der Eigenschaften und der Bildung dieser Verbindungen darbieten.

eben so wenig verdient diese Annahme andern vorgezogen zu werden.

Nun wissen wir aber jetzt, daß das Terpentinöl sich in gleichen Volumen mit Salzsäure verbindet; man muß deshalb hier dasselbe annehmen, und erhält dann folgende Resultate:



Statt einer salzsauren Verbindung mit dem sehr bekannten und einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoff $C^{10}H^8$ muß man ein Chlorid einer ganz unbekannten und merkwürdigen Verbindung nämlich von $C^{40}H^{34}$ annehmen. Wenn das Zitronenöl verbindet sich mit der Salzsäure und bildet einen Körper, welcher sich auf gleiche Weise verhalten würde, so daß man erhielte:



Statt der bekannten Verbindung C^5H^4 , welche das Zitronenöl ist, hätte man also die unbekannte Verbindung $C^{20}H^{18}$.

Das Naphthalin, von dem vier Volume, die durch $C^{40}H^{34}$ ausgedrückt werden, neutrale Verbindungen bilden, gleich vier Volume ölbildendes Gas, wie vier Volume Terpentinöl und endlich wie vier Volume Ammoniak oder Phosphorwasserstoff, müßte sodann eine gleiche Modification erleiden.

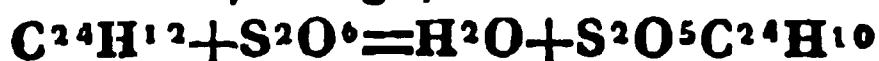
Um konsequent zu bleiben, müßten die Chemiker sechs unbekannte Verbindungen annehmen, welche sich überall bilden, aber niemals isolirt darzustellen wären, während anderseits doch das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff, Kohlenwasserstoff, das Terpentinöl, Zitronenöl und das Naphthalin nach einem gleichen Gesetze sich verbinden zu können scheinen.

Diese an sich schon ziemlich unwahrscheinliche Hypothese würde endlich zu nichts führen, weil sie von den bei dieser Frage sich darbietenden Schwierigkeiten keine einzige beseitigt, sondern im Gegentheil zu der noch sehr schwach begründeten Annahme von der Existenz verschiedener Körper

zwingt, die eine komplizirte Formel haben müßten, und nie isolirt dargestellt werden konnten. Betrachtet man ab diese Sache einfacher, und auf eine dem jetzigen Standpunkt der Chemie, entsprechendere Weise, so wird die Frage ziemlich befriedigend gelöst.

2966. Ehe wir jedoch diesen Gegenstand verlaßten wollen wir kurz die Resultate der jüngsten Beobachtungen mittheilen, welche neue Gruppen von Verbindungen, sowie mit der Aethertheorie, als auch mit der Theorie der Amide in nähere Beziehung bringt.

Mitscherlich hat z. B. gefunden, daß der Doppelkohlenwasserstoff oder das Benzin sich mit wasserfreier Schwefelsäure verbindet, so daß eine saure Verbindung entsteht, welche ihrer Natur nach zu den Amididen gehört, und aus der folgenden Reaction hervorgeht:



Diese letztere Verbindung spielt die Rolle einer Säure gerade wie die Schwefelweinsäure. Ihre Erzeugung erinnert an die des Dramides und ähnlicher Verbindungen.

Durch Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäure hat Laurent eine erste Verbindung $C^{40}H^{16}Az^2O^4$ erhalten, welche sich offenbar in Folge der nachstehenden Formel bildet:



Diese Verbindung, welche neutral ist, kann wieder unter Mitwirkung wasserhaltiger Alkalien Salpetersäure mit Naphthalin erzeugen. Wird sie aufs Neue mit Salpetersäure behandelt, so liefert sie ein äußerst sonderbares Produkt, welches $C^{40}H^{12}Az^4O^8$ enthält und das offenbar aus folgender Reaction hervorgeht:



Mit wasserhaltigen Alkalien behandelt, giebt diese neue Substanz ebenfalls wieder Naphthalin und Salpetersäure. Es geht hieraus, so wie aus einigen ähnlichen Beobachtungen klar hervor, daß der wirksame Stoff, welcher bei der Bildung des Dramides thätig ist, auch bei vielen andern Verbindungen wieder auftritt, und zwar so, daß er sich besonders an Säuren und irgend andern wasserstoffhaltigen Verbindungen

mag, so ist doch gewiß, daß die Verbrennung zwischen
den Elementen derselben beginnt, ohne daß die übrigen
Theile dieser Körper in ihrer Ordnung hierdurch gestört wür-
den, so daß, wenn die anfangs entfernten Atome wieder er-
scheinen, die ersten Verbindungen wieder entstehen.

Später erst wird man vielleicht finden, daß man zu
den Verbindungen einige Körper stellen muß, welche durch
Wirkung der Wärme erzeugt werden, und von denen
ich unten die Rede seyn wird.

Wir weisen zuletzt nur allein auf folgende Thatsache
diejenigen Verbindungen, welche reich an positiven Atomen
wie z. B. an Wasserstoff sind, und diejenigen, welche
negative Atome wie Sauerstoff, Chlor etc. enthalten, kön-
nen bei ihrer Reaction, unter gewissen Umständen, besonders
in einem Zustande und bei hoher Temperatur, von ihren
Theilen durch eine eigentliche Verbrennung gerade so viel
erhalten, als zur Wasserbildung oder Erzeugung von Salz-
säure erforderlich ist. Da die Wiederersetzung des Wassers,
Salzsäure oder überhaupt des also gebildeten Productes
in primitiven Substanzen wieder erzeugt, so sind die Ver-
bindungen dieser Art in gewissen Fällen minder leicht er-
klärbar, als man anfangs glaubt.

2967. Theorie der Substitutionen. Als ich die

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modifikation.

3) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieser seinen Wasserstoff, ohne daß derselbe durch einen andern Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm aber jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

Seidem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlaßt sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden, und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange stünden. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1) Es ist bekannt, daß die Sauerfleesäure unter Einfluß der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C^4O^3H^2O$, welche der Dralsäure angehört, ersieht man, daß die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Dralsäure entzogen werden, ohne daß sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann C^4O^4 oder Kohlensäure. Wenn der Dralsäure die von Dulong angenommene Formel $C^4O^4H^2$ zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar seyn, und es müßte sich dann die Verbindung C^4O^5 bilden.

2) Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxydes in Kohlensäure und die Formel $C^4H^2O^3$ zeigt, daß, indem sie H^2 verliert, dafür O aufnehmen muß, wodurch auch C^4O^4 oder Kohlensäure bleibt.

3) Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einflusse der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, daß der Alkohol C^8H^8, H^4O^2 enthält, so muß der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H^4 entzieht, so werden sie durch O^2 ersetzt. Es entsteht dann $C^8H^8O^4$, oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C^8H^6O^3 + H^2O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, daß das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C^8H^6O^3H^6O^3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.

4) Wird der Alkohol mit Manganüberoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung C^2H^2, H^4O^2 durch diese kräftige Oxydation H^2 gänzlich, so sind O^4 erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C^2H^4O^6$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.

5) Das Del der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff) $C^2H^2Ch^4$ zerfällt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Ch^2 auf und bildet den Chlorkohlenstoff C^2Ch^4 , welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

6) Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor ihren Wasserstoff gänzlich, und die Formel CyH verwandelt sich in $CyCh$, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Chlorcyans und ähnlicher Körper statt findet.

7) Das ätherische Bittermandelöl $C^{28}H^{10}O + H^2$ verliert H^2 , wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoesäure $C^{28}H^{10}O^3$. Wird das nämliche Del mit Chlor zusammen gebracht, so muß es $C^{28}H^{10}O^2, Ch^2$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8) Das ätherische Del des Zimmts $C^{30}H^{18}O^2$ verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure) $C^{30}H^{16}O^3$. Er verliert also H^2 und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte. Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C^{30}H^8Ch^8O^2$ enthält, und daher gegen die abgegebenen H^2 wieder Ch^2 aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.

9) Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäß so zusammengesetzt ist, daß man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch C^4O^4, H^8C^2, H^2O ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, daß die Salpetersäure ihn in Sauerfleesäure verwandelt, wobei dann H^2 durch O^4 ersetzt werden, und H^2 ganz verschwinden, wodurch Sauerfleesäure entstehen muß. Man hat dann $C^{12}O^9$ oder 3 Atome Drallsäure.

Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, daß er aus $C^{20}H^{21}O^{10}$ zusammengesetzt sey. Eben so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.

10) Wenn dem Alkohol die Formel C^8H^8, H^4O^2 zukommt, so kann ihm durch Chlor H^4 entziehen, ohne daß diese ersetzt würden, so daß derselbe in Essigäther $C^8H^8O^2$ verwandelt wird, was auch wirklich statt findet. Jedes freigewordene Wasseratom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral $C^8H^2O^2Ch^6$ erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden läßt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zur Aufstellung derselben geführt.

11) Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:



Die Essigsäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, daß der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H^2 und nimmt Ch^2 auf, indem er die Verbindung $C^8H^4OCh^2$ bildet.

2968. Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, daß der Alkohol die Formel C^8H^8, H^4O^2 hat, und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen seyn.

Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie bloß als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Anhaltspunkt genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der

Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienen, sehr schwierig gewesen seyn.

Die Theorien haben also den Vortheil, daß sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie selbst modificirt werden muß. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeschickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettsubstanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt scheint mir dieß doch noch nicht ganz rathsam zu seyn. Wir haben oben die Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$ gegeben; aber $C^6H^6O^2$ brücht 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. C^3H^3O seyn würde. Es fragt sich nun, ob diese Verbindung als ein Dryd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde seine Formel C^3H, H^2O seyn; bis jetzt aber läßt sich durch keinen Versuch entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist. Die Analogie spricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berücksichtigt, daß das Cerin (Wallrathfett) aus wasserfreien Säuren besteht, welche mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sind, der isomerisch mit dem ölbildenden Gase zu seyn scheint.

Geht man von diesem Gesichtspunkte aus, so zeigt sich, daß die Theorie der Fettsubstanzen noch einiger Versuche zu ihrer festern Begründung bedarf; diese sind nun nicht mehr schwierig, seitdem Chevreul jene Theorie auf so sorgfältig beobachtete Thatsachen gegründet hat. Wenn die Gesetze der Substitutionen als richtig angenommen werden dürfen, so muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethyl einwirken lassen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau untersuchen.

trachten, und leiht der Theorie der Amide ein noch größeres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, daß Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis) ähnlich wie die Wasserstoffsäuren übernehmen, und dann indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff entweder ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerklee-saure Ammoniak sich in Dramid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelt welcher man die Verwandlung eines salp-sauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann



Aus ähnlichen Betrachtungen läßt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerklee-sauren Ammoniaks oder der Sauerklee-säure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Dramid in sauerklee-saures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerklee-säure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Dramid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloryd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Dramid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoryd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff Amid, so würde man haben:

Amidür des Kohlenoryds $= \text{C}^4\text{O}^2 + \text{Az}^2\text{H}^4$ oder Dramid.

Doppelamidür d. Kohlenorydes $= \text{C}^4\text{O}^2 + \text{Az}^4\text{H}^8$ od. Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatsachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser voraussehen, ordnen und erklären zu können, so muß man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräumen.

an, welche zwar für die Theorie der Verbindungen, von denen jetzt die Rede seyn soll, von höchstem Interesse seyn müßten, die aber noch keine zusammenhängende Lehre bilden. Erst Liebig und Wöhler gründeten auf sehr genaue Analysen diese Theorie, welche nur noch weiter ausgedehnt zu werden braucht, um auch Verbindungen zu umfassen, deren eigentliche Natur uns bisher noch unbekannt war. Wir lassen hier die wichtigsten Thatsachen folgen:

1) Das ätherische Bittermandelöl ist, nachdem die Blausäure daraus abgeschieden worden, eine Verbindung, welche Sauerstoff absorbiren und sich gänzlich in Benzoesäure verwandeln kann.

2) Wirken hydratische Alkalien darauf ein, so liefert es Benzoesäure, indem sich Wasserstoff entbindet.

3) Läßt man Chlor darauf einwirken, so verwandelt es sich in einen chlorhaltigen Körper, welcher auf das Wasser reagirt, und dann Salzsäure und Benzoesäure erzeugt.

4) In dieser Verbindung kann das Chlor durch Jod, Schwefel, Cyan &c. ersetzt werden, und die daraus hervorgehenden Verbindungen reagiren ganz ähnlich auf das Wasser.

5) Das Ammoniak erzeugt, indem es auf die Chlorverbindung einwirkt, salzsaures Ammoniak, und eine neue zur Familie der Amide gehörige Verbindung.

6) Der Alkohol liefert, wenn er mit dem nämlichen Körper zusammengebracht wird, Salzsäure und Benzoeäther.

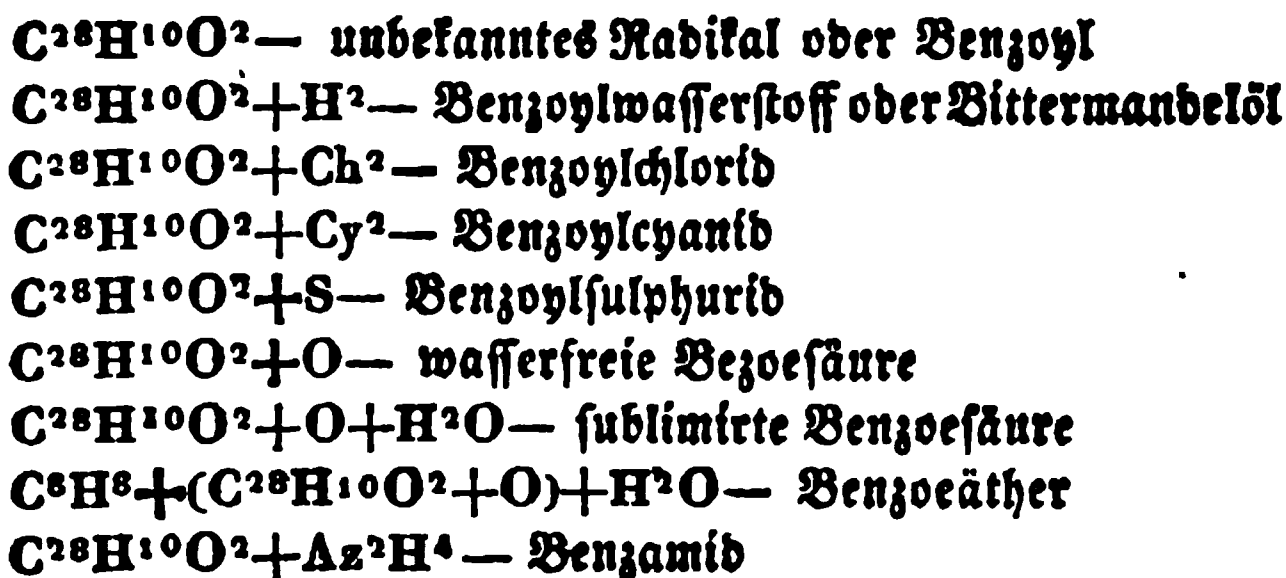
Alle diese Thatsachen lassen sich aus der Theorie erklären, von der wir später sprechen werden; es giebt aber deren noch andere, wozu sie den Schlüssel noch nicht liefert, und von denen jetzt die Rede seyn wird.

1) Das Bittermandelöl präexistirt nicht, sondern bildet sich erst unter Mitwirkung des Wassers.

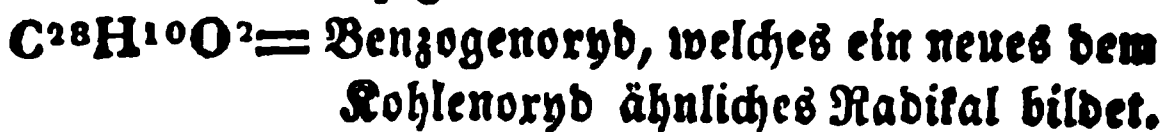
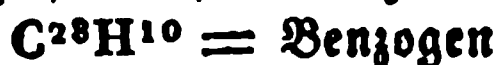
2) Werden die Mandeln mit Alkohol behandelt, so geben sie das Amygdalin, ein eigenthümliches stickstoffhaltiges Produkt; dieses kann wieder Bittermandelöl oder Benzoesäure unter Einwirkung von Salpetersäure liefern.

6) Der Harn der grassfressenden Thiere enthält eine stickstoffhaltige Säure, die Hippursäure, welche durch verschiedene Einflüsse in Benzoesäure verwandelt wird.

2971. Für jetzt müssen wir uns also auf die Prüfung der erklärlichen Thatsachen beschränken. Wir lassen hier die von Liebig und Wöhler aufgestellten Formeln folgen.

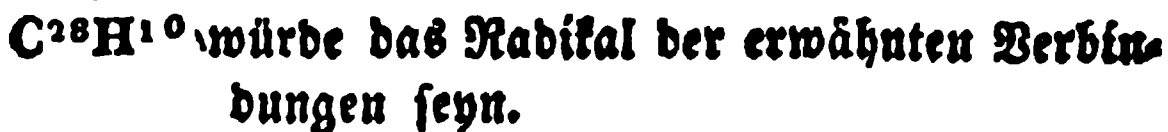


Beleuchtet man das, was diese Formeln auszudrücken streben, etwas näher, so scheint es, daß das Benzoyl mit dem Kohlenoxyd und das Benzoylchlorid mit dem Chlorkohlenoxyd verglichen werden könnte, so wie die Benzoesäure der Kohlensäure oder eigentlich der Drallsäure entsprechen würde. Es führt dieß dann zu der Annahme



Es setzt dieß die Existenz eines besondern Kohlenwasserstoffs voraus, wodurch jedoch die oben aufgestellten Formeln nicht modificirt werden.

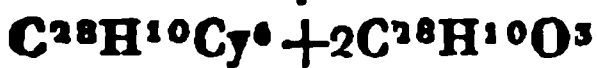
2972. Alle diese Thatsachen lassen sich aber auch wieder auf eine ganz andere Weise ausdrücken, wenn man die stöchiometrischen Formeln dieser verschiedenen Körper folgendermassen aufstellt:



Nimmt man nun an, dieses Radikal könne wie der Stickstoff ein Alkali bilden, indem es sich mit sechs Volumen

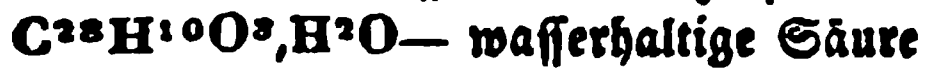
Sauerstoff verbindet, so hätte man für Benzoylwasserstoff
 $C^{28}H^{10}, H^{\circ} + 2C^{28}H^{10}O^{\circ}$.

Das Chlorid, Sulphurid und Cyanid werden dann durch folgende Formeln ausgedrückt

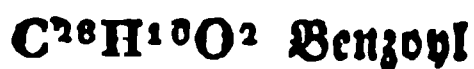


Man erhielte dann benzoesaure Chloride, Sulphuride oder Cyanide, welche dem doppelt chromsauren Chlorkalium entspräche, welches Peligot entdeckt hat.

Die übrigen Formeln würden dann sehr einfach seyn



Aus diesen bekannten Thatsachen läßt sich sonach durchaus nicht entscheiden, welches von den beiden hier folgenden Radikalen



anzunehmen seyn möchte. Ja man weiß nicht einmal, ob in den bisher betrachteten Verbindungen das Radikal sich in der ersten oder in der zweiten der hier angegebenen Formeln befindet. Man darf sogar mit Sicherheit schließen, daß auf die bereits untersuchten Benzoeverbindungen mindestens drei verschiedene Theorien angewendet werden können, und daß erst neue Beobachtungen gemacht werden müssen, bevor man sich über ihre Natur bestimmt wird aussprechen können. Uebrigens ist, in Folge der Untersuchungen von Liebig und Wöhler, dieser Theil der organischen Chemie am weitesten vorwärts geschritten.

2973. Aus diesen Betrachtungen, wenn ich mich nicht täusche, geht hervor, daß sich nicht alle organische Verbindungen auf gleiche Weise modeln lassen. Diejenigen, welche alles auf die Theorie der Dryde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratistische Kohlenwasserstoffe zu sehen glau-

ben, verfallen in den nämlichen Irrthum, wie derjenige, welcher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak und Wasserstoff im Kalium zu suchen.

Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, daß auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mineralchemie, Dryde und Wasserstoffverbindungen giebt, die in gewissen Punkten einander gleichen, während sie in andern wieder sich von einander unterscheiden, und daß jede Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man zum Beispiel alle Thatsachen der organischen Chemie so erklären, daß man annähme, die organischen Substanzen wären nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie liefert, so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände auch Zweifel statt, wenn man nach dem Beispiele von Berzelius annehmen wollte, daß in allen organischen, sauerstoffhaltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negativ oxydirendes Element, niemals aber als Wasser vorhanden sey.

Eine Theorie, welche auf alle organischen Verbindungen allgemein anwendbar wäre, ist gegenwärtig kaum denkbar. So verhält es sich zum Beispiel mit dem jüngst vorgeschlagenen Gesetze:

„Daß zwei zusammengesetzte Körper sich nur dann vereinigen könnten, wenn sie einen gemeinschaftlichen Grundstoff oder wenigstens ein isomorphes Element enthalten.“

Ueber den Werth einer solchen Theorie läßt sich nicht entscheiden, da der Urheber derselben sich nur allein darauf beschränkte, sie hinzustellen. Es leuchtet zwar ein, daß am besten bekannten Salze dieser Bedingung entsprechen und daß diejenigen Verbindungen, welche derselben nicht genügen, im Allgemeinen weniger genau bekannt sind. Welchen Einfluß auf die Theorie der Wissenschaft kann aber eine Regel haben, zu deren Beweis mehr Zeit erforderlich ist, als die organische Chemie bedarf, um auf eine feste Grundlage gebracht zu werden? Und wie können wir zugeben, daß unsere Ansichten sich empirischen Formeln dieser Art unterordnen sollen, während doch alles uns beweist, daß gerade das Studium der organischen Chemie allein es ist, w

aus zur Entdeckung der eigentlichen Grundgesetze, denen die Verbindungen unterworfen sind, führen kann.

Man braucht also für diese noch weniger genau bekannten Stoffe keine ausschließliche Meinung anzunehmen, sondern es ist der Erforschung der Wahrheit gewiß günstiger, wenn man alle Meinungen wohlwollend beachtet, sie unparteiisch mit kritischem Geiste vergleicht, und besonders jede allgemeine Anwendung da vermeidet, wo eine theoretische Ansicht nur für einen speziellen Fall zu passen schien.

Hat der Leser meine Zweifel richtig aufgefaßt, so wird er auch meine Hoffnung für die Zukunft theilen, und überzeugt seyn, daß zur Vollenbung der ungeheuren Arbeit, welche noch zu thun übrig bleibt, die vereinten und gewissenhaften Anstrengungen aller Chemiker erforderlich sind; noch mangeln uns Thatsachen, durch deren Entdeckung sich alle diejenigen, welche sich mit diesem Werke befassen wollen, großes Verdienst erwerben können.

2974. Theorie der pyrogenen Substanzen^{*)}. Unter diesem Namen und besonders unter Brenzsäuren, versteht man Substanzen, welche durch die Einwirkung des Feuers aus gewissen organischen Stoffen erzeugt werden. Die Bildung derselben ist gewissen Regeln unterworfen, die lange verkannt, aber jüngst sehr glücklich durch Pelouze festgestellt worden. Wir stellen hier die Hauptresultate seiner hierüber gelieferten Untersuchungen zusammen.

Erhitzt man einen reinen organischen Körper, so tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem er der zerstörenden Wirkung des Feuers nicht mehr widerstehen kann. Nun vereinigen sich diejenigen seiner Theilchen, welche ihrer chemischen Natur nach einander am meisten entgegengesetzt sind, zu binären Verbindungen, und die noch übrigen Elemente bilden eine feuerbeständigere Verbindung, weil die Substanz zwei Stoffe verloren hat, deren Streben, sich inniger mit einander zu verbinden, unaufhörlich die ursprüngliche Verbindung zu zerstören drohte.

^{*)} Diesen Körpern könnte füglich die deutsche Benennung „Brennstoffe“ erteilt werden. H. u. C.

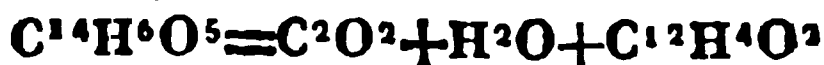
Pelouze hat sich überzeugt, daß bei dieser Umbildung ternärer Verbindungen im Allgemeinen immer Wasser oder Kohlensäure erzeugt werde. Diese Produkte aber gehen aus der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hervor, welche auf Kosten des in der erhitzten Substanz vorhandenen Sauerstoffs statt findet.

Sobald ein organischer Stoff den Hitze grad erreicht hat in welchem seine Zersetzung statt finden kann, so tritt auch diese gegenseitige Reaction seiner Bestandtheile ohne Unterbrechung ein. Ueberschreitet man nun diesen Punkt und steigert die Hitze allmählig, so kann eine neue Verbrennung eintreten, in Folge deren auch ein neuer Brennstoff entsteht.

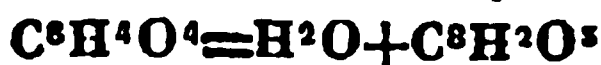
2975. Die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Brenzprodukte können sehr auffallend von einander verschieden seyn; denn die Gallussäure z. B. verwandelt sich in einer Temperatur von 215° in Kohlensäure und Brenzgallussäure gemäß folgender Reaction:



Wird aber die Temperatur schnell auf 250° erhöht, so erhält man Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure und Brenzgallussäure zugleich, ohne daß nur die geringste Spur von Brenzgallussäure sich zeigte. Die folgende Formel stellt diese letzten Resultate dar:



Viele Beispiele unterstützen diese erstern Beobachtungen. So verwandelt sich auch die Aepfelsäure in Wasser und Malealsäure *) nach der Formel:



Die Melonsäure verwandelt sich in zwei neue Säuren in die Metamelonsäure und die Pyromelonsäure bei bestimmten Temperaturen und nach folgenden Formeln:



*) Wir behalten diesen Namen, durch welchen zuerst in Journal f. prakt. Chemie von Erdmann u. Schweigger-Seidel Bd. 3. S. 28. der französische Ausdruck *acide maléique* übersezt wurde, in Erwanglung etlicher Irrthümern bei.

Wenn das Ammoniak eine Basis ist, welche mit den Säuren wasserfreie Salze, und mit den Wasserlöslichen wasserhaltige Salze bildet, so verhält sich der Kohlenwasserstoff auf gleiche Weise.

Wenn dagegen der Kohlenwasserstoff nur im Zustande des Aethers sich wie eine Basis verhält, so wird auch das Ammoniak seinerseits nur im oxydirten Zustand als Basis wirken können. Da es nun äußerst schwierig und selbst unmöglich seyn würde, die Ammoniakverbindungen auf eine von den bisherigen so ganz verschiedene Weise zu betrachten, so glaubten die Urheber der Aethertheorie keine Aenderung vornehmen zu dürfen, und suchten die Verbindungen des Kohlenwasserstoffs damit in Einklang zu bringen. Dies konnte man jedoch noch zwischen beiden Theorien thun; gegenwärtig aber ist diese Frage schon ihrer Entscheidung näher gerückt.

2964. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die im Jahr 1828 von Dumas und Boullay hierüber geäußerten Ansichten. Es lassen sich nämlich dieselben folgendermaßen vernehmen:

„Das unmittelbare Resultat unserer Untersuchungen steht darin, daß man den Aether als eine Basis und den Alkohol als ein Hydrat des Aethers betrachtet. Die Mischung dieser beiden Körper würde dann seyn:

1 Vol Aetherdampf	{	2 Vol. ölbildendes Gas
		1 Vol. Wasserdampf
1 Vol. Alkoholdampf	{	1/2 Volum Aetherdampf
		1/2 Vol. Wasserdampf

„Und der Salpeter-, Benzoe- und Essigäther, die wir analysirt haben, würde dann zusammengesetzt seyn aus:

1/2 Vol. Schwefelätherdampf,
1/2 Vol. Säuredampf

„Der Sauerfleethäther macht eine Ausnahme, und enthält

1 Vol. Schwefelätherdampf
1 Vol. Säure

seyn würde, den ursprünglichen Zustand des Kohlenstoffs oder Wasserstoffs zu bestimmen, welcher diese innerlich Verbrennungen bewirkt; man würde durch diese Entdeckung der organischen Chemie einen äußerst wichtigen Dienst leisten.

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich diese Erscheinungen jenen anreihe, welche sich bei der Bildung der Amide darbieten. Durch diese Zusammenstellung gebe ich sogar einen Grad von Wichtigkeit zu erkennen, welche sie für mich haben scheinen, indem ich hierdurch andeute, daß ich Existenz einer Reihe von Amiden anzunehmen geneigt bin, welche durch den Verlust einer aus Sauerstoff und Kohlenstoff bestehenden Verbindung gebildet werden.

Capitel IV.

Flüchtige organische Säuren.

2977. Die vorangeschickten Betrachtungen, gegenwärtig die einzigen, welche über das Gesamtgebiet der organischen Chemie im Allgemeinen anzustellen seyn möchten, gewähren schon beim Studium dieser ersten Gruppe von Körpern einigen Nutzen; in der Folge aber werden wir noch häufiger davon Anwendung machen können.

Wir werden in diesem Kapitel die folgenden Säuren betrachten:

Sauerkleesäure C^4O^3

Honigsteinsäure C^8O^3

Krotonsäure $C^{10}O^4$

Ameisensäure $C^1H^2O^3$

Essigsäure $C^2H^4O^3$

Milchsäure $C^{12}H^{24}O^4$

Benzoesäure $C^{28}H^{10}O^3$

Bernsteinsäure $C^8H^4O^3$

Korksäure $C^{16}H^{12}O^3$

Ramphersäure $C^{20}H^{16}O^3$

Wir haben zu diesen Hauptsäuren noch einige andere minder bekannte gestellt und außerdem noch alle Körper, welche sich diesen Hauptstoffen nähern, oder von ihnen abstammen. Namentlich versuchten wir, alle diejenigen Körper zu vereinigen, welche von einem und demselben Radical abzuleiten sind, denn wir haben die Ueberzeugung, daß dieß das Mittel zur Erleichterung des Studiums ist.

Sauerkleesäure.

Synon. Dralsäure, Zuckersäure, kohlige Säure.
Lat. Acidum oxalicum. Franz. Acide oxalique.

Wiegand, Crell's chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Westrum, dessen kleine phys. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, dessen neuere Gegenstände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J. II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Lussac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Boussingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerfleesäure, welche Scheele entdeckte, ist unter den Pflanzensäuren diejenige, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker fast am meisten in Anspruch nahm. Hinsichtlich ihrer Stärke kann sie beinahe mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden; sie wirkt kräftig auf die thierische Oekonomie; sie kann auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, und die Natur bietet sie uns unter sehr verschiedenartigen Umständen schon fertig dar.

Da sie nur Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigeren Oxydationsstufe als in der Kohlensäure sich befindet, so hat man vorgeschlagen, sie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organischer Ursprung und ihre Eigenschaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralsäuren, so lange nämlich die die organischen Körper betreffende Hauptfrage noch unentschieden bleiben wird. Der Name Zuckersäure, unter welchem man sie ehemals auch aufführte, erinnert daran, daß sie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerfleesäure entsteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, sondern es bildet sich auch Wasser bei dieser Reaction.

Die Sauerfleesäure ist gleich mehreren Mineralsäuren nie vollkommen rein darzustellen, denn sie ist stets noch entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden. Die aus ihren Auflösungen krystallisirende Säure hält Krystallwasser zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält sie immer noch eine gewisse

e Wasser, welches ihr nur dann entzogen werden kann, sie mit Basen vereinigt wird. Sonach kann die Sauerkleesäure nur im Salzzustand ganz wasserfrei dargestellt werden.

Es krystallisirt diese Säure in vierseitigen farblosen, achtseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. In Luft verwittern sie, indem sie ihr Krystallwasser verlieren.

Mit Wasser zusammen gebracht, zerspringen die Krystalle unter Knistern, wobei sich stets etwas Gas entbindet, als wenn die Krystalle bei ihrer Bildung etwas von Base eingeschlossen hätten, welches bei Erzeugung der Sauerkleesäure stets als Nebenprodukt auftritt. Acht Theile

Wasser lösen einen Theil trockene Sauerkleesäure auf; Anwesenheit von Salpetersäure, oder wenn die Temperatur erhöht wird, ist die Auflöslichkeit dieser Säure bedeutend größer. Auch im Alkohol ist sie löslich. Um schöne Krystalle davon darzustellen, muß man sie sogar in wässrigem Beingeist auflösen. Sie löst sich unverändert in Schwefelsäure und Salpetersäure auf, wenn diese mit Wasser verdünnt sind.

Der Geschmack der Sauerkleesäure ist stark sauer und sehr verdünnte Auflösungen röthen die Lackmustrinctur ziemlich stark. Erhitzt schmilzt sie anfangs in ihrem Krystallwasser, dann zersetzt sie sich oder verflüchtigt sich mehr oder minder, je nach der Temperatur. Bei 115° in einer Retorte erhitzt, zersetzt sie sich unter Entbindung von Kohlenwasserstoff und Kohlenoxydgas, die in dem Verhältniß von 1 zu 5 frei werden. Zugleich geht Ameisensäure über. Krystalle von Sauerkleesäure, die nur geringen Wassergehalt besitzt, sublimiren sich in dünnen Schichten. In der Retorte bleibt nur wenig Kohle zurück. Bringt man die Sauerkleesäure dagegen in eine glühende Röhre, so erzeugt sie Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, ein geringes Quantum von Kohle und eine fast unbestimmbar kleine Menge öliges Stoffes.

Die Sauerkleesäure ist an der Luft unveränderlich; so verhält sie sich auch in einer Chloratmosphäre, selbst

Wiegand, Crells chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele, Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Westrum, dessen kleine phys. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, dessen neuere Gegenstände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J. II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Lussac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Boussingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerfleesäure, welche Scheele entdeckte, ist unter den Pflanzensäuren diejenige, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker fast am meisten in Anspruch nahm. Hinsichtlich ihrer Stärke kann sie beinahe mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden; sie wirkt kräftig auf die thierische Oekonomie; sie kann auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, und die Natur bietet sie uns unter sehr verschiedenartigen Umständen schon fertig dar.

Da sie nur Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigeren Oxydationsstufe als in der Kohlensäure sich befindet, so hat man vorgeschlagen, sie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organischer Ursprung und ihre Eigenschaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralsäuren, so lange nämlich die die organischen Körper betreffende Hauptfrage noch unentschieden bleiben wird. Der Name Zuckersäure, unter welchem man sie ehemals auch aufführte, erinnert daran, daß sie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerfleesäure entsteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, sondern es bildet sich auch Wasser bei dieser Reaction.

Die Sauerfleesäure ist gleich mehreren Mineralsäuren nie vollkommen rein darzustellen, denn sie ist stets noch entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden. Die aus ihren Auflösungen krystallisirende Säure hält Krystallwasser zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält sie immer noch eine gewisse

Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienen, sehr schwierig gewesen seyn.

Die Theorien haben also den Vortheil, daß sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie selbst modifizirt werden muß. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig anhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeschickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettsubstanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt scheint mir dieß doch noch nicht ganz rathsam zu seyn. Wir haben oben die Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^6$ gegeben; aber $C^6H^6O^2$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. C^3H^3O seyn würde. Es fragt sich nun, ob diese Verbindung als ein Dryd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde seine Formel C^3H, H^2O seyn; bis jetzt aber läßt sich durch keinen Versuch entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist. Die Analogie spricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berücksichtigt, daß das Cerin (Wallrathfett) aus wasserfreien Säuren besteht, welche mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sind, der isomerisch mit dem ölbildenden Gase zu seyn scheint.

Geht man von diesem Gesichtspunkte aus, so zeigt sich, daß die Theorie der Fettsubstanzen noch einiger Versuche zu ihrer festern Begründung bedarf; diese sind nun nicht mehr schwierig, seitdem Chevreul jene Theorie auf so sorgfältig beobachtete Thatsachen gegründet hat. Wenn die Gesetze der Substitutionen als richtig angenommen werden dürfen, so muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethyl einwirken lassen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau untersuchen.

wenn sie unter diesen Umständen mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt ist. Von der Salzsäure wird sie unverändert aufgelöst. Konzentrirte Salpetersäure tritt ihr einen Theil ihres Sauerstoffs ab, um sie in Kohlensäure zu verwandeln. Bringt man sie mit der 20 bis 30fachen Menge konzentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemenge gelinde, so zerfällt es sich rasch in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxydgas, während die Schwefelsäure, die sich dadurch nicht färbt, das in der Sauerkleesäure gebunden gewesene Wasser zurückhält.

Das Manganüberoxyd, braune Bleiüberoxyd, Kobaltüberoxyd, Nickelüberoxyd und die Chromsäure zerstören, wenn sie mit Sauerkleesäure gekocht werden, einen Theil derselben, und erzeugen Kohlensäure aus ihr. Die zugleich auf niedrigere Oxydationsstufen reduzirten Oxyde verbinden sich mit einem Antheil nicht zerfallender Säure. Die Sauerkleesäure reagirt auf Chlor-Goldsolution und entwickelt unter Aufbrausen Kohlensäure, während metallisches Gold niederfällt.

2979. Die Sauerkleesäure ist aus 3 Volumen Sauerstoff und 4 Volumen Kohlendampf gebildet. Dieses Verhältniß läßt sich aus den bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure sich ergebenden Produkten ermitteln; auch läßt es sich aus der Goldmenge berechnen, welche die Sauerkleesäure reduzirt. Es ist demnach die wasserfreie Dralsäure, so wie sie im sauerkleesauren Blei existirt, zusammengesetzt aus:

4 At. Kohlenstoff	153,04	oder	33,77
3 At. Sauerstoff	300,00	—	66,23
	<u>453,04</u>		<u>100,00</u>

Die getrocknete Sauerkleesäure enthält:

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder	80,10
2 At. Wasser . .	112,48	—	19,90
	<u>565,52</u>		<u>100,0</u>

Endlich enthält die auf nassem Wege krystallisirte Sauerkleesäure:

1 At. trockne Sauerklees.	453,04	oder	57,30
6 At. Wasser . . .	337,44	—	42,70
	<u>790,48</u>		<u>100,00</u>

Die Sauerkleesäure ist viel stärker als die Kohlensäure, obschon diese mit mehr Sauerstoff verbunden ist, und dasselbe Radical enthält; man könnte hieraus die Vermuthung schöpfen, daß sie nicht einfach aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet sey; allein aus zahlreichen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, daß sie wirklich auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Dulong suchte diese Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleesäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, die aus Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Nach ihm ist also die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleesäure oder Wasserstoff-Kohlensäure (Hydrocarbonsäure). Die krystallisirte Säure ist die wasserhaltige Wasserstoff-Kohlensäure. Die wasserfreie nebst dem Sauerstoff der Basis, mit welcher sie verbunden ist, würde Kohlensäure bilden, welche seiner Annahme gemäß, in den sauerkleesauren Salzen unmittelbar mit den Metallen selbst vereinigt seyn soll.

Diese Ansichten stimmen ganz mit der Zusammensetzung der sauerkleesauren Salze überein, denn in diesen Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure gerade dreimal so groß als der in den dadurch gesättigten Basen, was gerade vier Atome Sauerstoff auf vier Atome Kohlenstoff ausmacht. Die meisten Eigenschaften der Sauerkleesäure lassen sich auch sehr gut durch diese Hypothese erklären. Die Salpetersäure würde dann den Wasserstoff der Wasserstoffsäure unter Kohlensäure-Entbindung verbrennen, wie sie dieß bei der Hydrochlorsäure thut, wobei sie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Wasserstoff, vermöge seines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der besonderen (s. S. 773) Dryde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzsäure verglichen werden können. Man kann diese Erscheinungen auch sehr gut erklären, wenn man die Sauerkleesäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet; übrigens, wenn man sie für eine Wasserstoffsäure hält, so ist es schwierig zu erklären, warum die Kohlensäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drücken beide Ansichten aus:

		Dulong.
Wasserfreie Säure	C^4O^3	existirt nicht
Wasserhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4, H^2
Krystallisirte —	$C^4O^3H^4O^3$	$C^4O^4, H^2 + H^4O^2$
Sauerkleesäures Blei	C^4O^3, PbO	C^4O^4, Pb

2980. Die Sauerkleesäure läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Lussacs Versuchen mit vielen Pflanzenstoffen sauerkleesäure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaser, die Seide, die Wolle und überhaupt die meisten organischen Substanzen, Sauerkleesäure, wenn sie mit der gehörigen Menge Salpetersäure behandelt werden. Um sie mit Leichtigkeit rein darzustellen, zieht man den Zucker vor. Aus 3 Th. Zucker und 30 Th. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleesäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieser Reaction entbindet sich sehr viel Kohlensäure und salpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure. Die aus der syrupdicken Flüssigkeit anschießenden Krystalle läßt man abtropfen und krystallisirt sie um. Wenn man bei dieser Operation zu viel Salpetersäure anwenden wollte, so würde man den Zucker ganz in Kohlensäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpetersäure anwenden, so erzeugte sich statt Sauerkleesäure nur Oxalwasserstoffsäure (*acide oxalhydrique*).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als sehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkemehl mit 72 Th. Salpetersäure. Ist die Einwirkung der Säure vorüber, so giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit krystallisiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleesäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpetersäure, und läßt wieder krystallisiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleesäure erhält. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

Man kann aus 24 Th. Stärkmehl und 144 Salpetersäure ungefähr 12 Th. Sauerkleesäure.

Der Vortheil, die Salpetersäure nach und nach auf die Substanz einwirken zu lassen, besteht darin, daß diese Säure nicht so leicht auf die schon gebildete Oxalsäure reagiren kann. In den ersten Flüssigkeiten ist zwar viel Oxalwasserstoffsäure, allein ihre Gegenwart bringt keinen Nachtheil, weil sie nicht krystallirt und sich selbst wieder leicht durch neue Zugaben von Salpetersäure in Oxalsäure umwandelt. Es ist sonach keinem Zweifel unterworfen, daß diese allmähliche Einwirkung der Salpetersäure vorgezogen werden muß. Durch allmähliges Eintropfen der Säure in die Retorte würde vielleicht dasselbe Resultat erzielt werden, ohne daß dann die Dauer der Operation so übermäßig verlängert zu werden braucht.

Die Sauerkleesäure ist in der Natur sehr verbreitet. Das saure oxalsäure Kali (Sauerkleesalz) findet sich in dem Saft vieler Pflanzen und zwar unter andern in *Oxalis acetosella*, *Rumex acetosa*, *Rumex acetosella*, *Oxalis corniculata*, *Geranium acetosellum*. Vorzüglich aus den ersten beiden und besonders aus *Oxalis acetosella* wird es gewonnen. Das Natron ist in den Badesorten als sauerklee-saures Salz vorhanden. Die Lichenarten, welche auf Kalksteinen wachsen, enthalten fast alle sauerklee-sauren Kali und zwar in solcher Menge, daß man es daraus selbst in ziemlicher Masse abscheiden könnte. Zuweilen findet man dieses auch in regulären mikroskopischen Krystallen in den Gefäßen der Pflanzen und besonders in denen, welche vor Alter abgestorben sind; es ist dann offenbar ihrem Wachsthum nachtheilig, weil es das Aufsteigen des Saftes hindert. Die Oxalsäure soll sich ferner im freien Zustande in der häutigen Hülle der Kichererbsen finden, und mit Kali verbunden hat man sie auch in gewissen Harnsteinen entdeckt. Diese Harnsteine sind sogar die gefährlichsten, denn man kann sie ihrer bedeutenden Härte wegen selbst poliren wie Marmor. Sie sind auf der Oberflache sehr rauh und zuweilen sogar mit Spitzen versehen, welche die Harnblase verletzen; sie färben sich dann braunroth von dem aus den

Wunden fließenden Blute. Ihrer Aehnlichkeit mit den Maulbeeren wegen hat man ihnen den Namen Maulbeersteine gegeben.

Endlich findet man in einigen Braunfohlen basisch oxalsaures Eisenoxyd, welches die Mineralogen Humboldtın, Drasil oder Eisenresin nannten.

Die Sauerkleesäure wird aus dem Sauerkleesalz ausgeschieden. Man löst zu dem Ende dieses Salz in heißem Wasser auf, und fällt die Oxalsäure durch essigsaures Blei als oxalsaures Blei. Wird hierauf der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Blei und die Sauerkleesäure wird frei. Um die überschüssige Schwefelsäure wieder wegzuschaffen, digerirt man die Flüssigkeit mit Bleiglätte oder oxalsaurem Baryt. Das oxalsaure Blei kann auch zersetzt werden, indem man es im Wasser aufschlämmt und hierauf Schwefelwasserstoff durchleitet. Es bildet sich dann unauflösliches Schwefelblei und freie Sauerkleesäure. Die aus dem Sauerkleesalz abgeschlebdene Oxalsäure bildet viel schwieriger schöne Krystalle, als die mittelst Salpetersäure bereitete; wahrscheinlich rührt dieß von etwas löslicher organischer Substanz her, welche im Sauerkleesalz noch vorhanden ist. Man beseitigt das der Krystallisation entgegenstehende Hinderniß dadurch, daß man die Auflösung mit etwas Salpetersäure kochen läßt.

Die Sauerkleesäure wird beim Kaltundruck und zur Vertilgung der Rostflecken angewendet.

2981. Sauerkleesäure Salze oder Oxalate. Die Oxalsäure kann sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Basen verbinden. Man kennt nämlich neutrale oxalsaure Salze, in denen die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis enthält; ferner doppelt und vierfach, halb- und zwei Drittel oxalsaure Salze *).

Die wasserfreien oxalsauren Salze werden durch die trockne Destillation zersetzt, ohne einen Kohlenrückstand zu

*) In diesen verhält sich, wenn man in den Neutralsalzen das Verhältniß der Säuremenge zur Basismenge wie 1 : 1 annimmt, dann die Säure und Basis der Reihe nach wie 2 : 1, 4 : 1, 1 : 2, 2 : 3.

Interlassen, und es läßt sich schon voraus bestimmen, daß die Basen, welche in der Rothglut die Kohlensäure zurückhalten, mit dieser Säure verbunden bleiben, während sich Kohlenoxydgas entbindet. Diejenigen Basen, welche dagegen unter gleichen Umständen die Kohlensäure verlieren und schwierig reducirbar sind, bleiben als Dryd zurück, während sich die Säure in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd zerlegt. Diejenigen Basen aber, welche leicht reducirbar sind, treten ihren Sauerstoff an die Sauerkleesäure ab und verwandeln diese in Kohlensäure. Endlich giebt es noch Fälle, welche zwischen den beiden vorher erwähnten stehen, indem nämlich das Metalloryd nur theilweise reducirt wird.

Erhält ein oralsaures Salz Wasser, so sind die Resultate seiner Zersetzung etwas verwickelt, indem sich Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff erzeugen. Dulong hat gefunden, daß die sauerkleeausen Salze von Wismuth, Kupfer, Quecksilber und Silber reines Metall und Kohlensäure liefern. Die Blei- und Zinksalze liefern dagegen Unteroryde, Kohlenoryd und Kohlensäure. Endlich der oralsäure Baryt, Strontian und Kalk, welche Wasser enthalten, geben kohlensaure Salze, nebst Kohlenoxydgas und Kohlensäure, wobei zugleich auch Wasser frei und brenzliches Oel und Essigsäure erzeugt wird.

Die neutralen oralsäuren Salze von Kali, Natron, Lithion, Beryllerde- und Chromoryd sind im Wasser sehr leicht löslich. Dagegen sind die Mangan- und Eisensalze nur schwierig löslich, werden aber durch Säurezusatz viel auflöslicher. Die übrigen Oralate sind unauflöslich oder nur sehr wenig löslich, wenn sie vollkommen gesättigt sind. Einige derselben lösen sich sehr leicht in einem Säureüberschuß, und die saure oralsäure Thonerde deliquesceirt sogar. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der neutralen leicht auflösblichen Oralate ab, wenn sie sauer werden, während dagegen ein Säureüberschuß bei den neutralen wenig löslichen oder unauflösblichen, den entgegengesetzten Effect hervorbringt.

Die Oralate sind unter allen Salzen, welche organische Säuren enthalten, am schwierigsten durch die Mineral-

Man wendet das Sauerfleeßsalz gleich einer schwachen Säure auch zum Blankbeizen der Metalle an, und schabt damit Dinten- und Rostflecken aus Zeugen; dabei bildet es dann oxalsaures im Wasser lösliches Eisenoryd. Da das oxalsaure Eisenorydul sich leichter als das Drydsalz bildet, so erreicht man diesen Zweck leichter, wenn man die Auflösung des Sauerfleeßsalzes, ehe man die fleckige Wäsche hineinbringt, mit Zinn kochen läßt. Das sich bildende oxalsame Zinn, welches wie die Zinnorydulsalze reduzierend wirkt, bringt das Eisenoryd auf das Minimum der Drydation zurück.

Durch Sättigung des Säureüberschusses im zweifach oxalsauren Kalk, mittelst einer andern Base, lassen sich Doppelsalze erzeugen, welche gewöhnlich im Wasser auflöslich sind.

Sauerfleeßsaures Natron. Das Neutralsalz schmeckt wenig, ist im Wasser nicht sonderlich auflöslich und krystallisirt verworren. Ein geringer Kaliüberschuß vermehrt seine Löslichkeit. Man kennt bis jetzt nur ein Bioroxalat, aber noch kein Quadrioroxalat des Natrons.

Sauerfleeßsaures Kali-Natron. Die Krystalle dieses Salzes gleichen dem äußern Ansehen nach dem Alau und wittern an der Luft aus.

2983. **Sauerfleeßsaurer Baryt.** Das neutrale Barytsalz ist fast ganz unlöslich. Es wird hydratisch gefällt, löst sich in einem Säureüberschuß auf und bildet dann ein krystallisirbares saures Salz, welches mehr Auflöslichkeit besitzt, aber in kochendem Wasser sich wieder in neutrales und ein noch saureres Salz zerlegt, wovon das erstere niederschlägt, während das zweite aufgelöst bleibt.

Sauerfleeßsaurer Strontian. Dieses Salz ist geschmacklos und pulverig. Zu seiner Auflösung bedarf es ungefähr 2000 Th. Wasser; ein Säureüberschuß aber vermehrt seine Löslichkeit.

Sauerfleeßsaurer Kalk. Er ist gänzlich unlöslich und wird häufig bei Analysen erhalten. Aus sauren Auflösungen fällt er nur langsam nieder. Die Salpetersäure

Schwefelsäure, und Oxalsäure lösen kleine Mengen davon auf; meistens befindet es sich in einem so fein zertheilten Zustand, daß man zu den Filtern sehr dichtes Papier anwenden muß, ja selbst zuweilen doppelte Filter. Diese Erscheinung zeigt sich besonders dann, wenn es aus einer sauren Auflösung niedergefallen ist. Es fällt der oxalsaurer Kalk stets als Hydrat nieder, und das Wasser enthält dann ebenso viel Sauerstoff als der Kalk. Durch gelinde Erhitzung läßt es sich davon wieder entfernen; erhitzt man es aber stark, so erzeugen sich brenzliche Stoffe und man erhält die bereits oben erwähnten Produkte. Es besteht dieses Salz aus:

1 At. Sauerleesäure	=	453,04	oder	55,99	} 100
1 At. Kalk	=	356,02		44,01	
		<hr/>			
Wasserfreier oxalsaurer Kalk	=	809,06		87,79	} 100
2 At. Wasser	=	112,48		12,21	
		<hr/>			
Oxalsaurer Kalk bei 100° getrocknet 921,56					

2984. Sauerkleesaurer Magnesia. Sie ist im Wasser fast ganz unlöslich. Gießt man übrigens oxalsaures Ammoniak in eine sehr verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes, so entsteht kein Niederschlag. Es erzeugt sich dann ein Doppelsalz aus oxalsaurer Magnesia und Ammoniak, welches einen gewissen Grad von Löslichkeit besitzt, und welches selbst aus konzentrirten Flüssigkeiten sich erst nach geraumer Zeit niederschlägt, wenn man das Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Magnesiasalz nicht bis zum Sieden erhitzt. Will man reine oxalsaurer Magnesia bereiten, so muß man Magnesia mit Sauerkleesäure digeriren, oder ein Magnesiasalz durch oxalsaures Kali zersetzen.

Sauerkleesaurer Thonerde. Das Neutralsalz ist unlöslich; mit Säureüberschuß ist es aber dergestalt leicht löslich, daß es zerfließt.

Sauerkleesaurer Thonerde—Kali. Es ist leicht auflöslich, krystallisirt nicht, ist aber auch nicht zerfließlich; man erzeugt es, indem man sauerkleesaurer Kali durch Thonerdehydrat sättigt.

Sauerkleesaurer Beryllerde ist leicht löslich und nicht krystallisirbar, und zeichnet sich durch einen noch süßern Geschmack vor den übrigen Salzen derselben Basis aus.

2985. Sauerfleeffaures Mangan. Das Dryfsalz ist nicht sehr beständig, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt es sich unter Kohlensäureentbindung. Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, die Löslichkeit des an sich im Wasser sehr wenig löslichen, oralsauren Manganoryduls bedeutend zu vermehren. Ein gleiches Verhalten zeigt sich bei den oralsauren Eisensalzen.

Sauerfleeffaures Eisen. Sowohl das Dryfsalz als das Dryd geben neutrale und saure oralsaure Salze. Gewöhnlich erhält man die neutralen Dryalate dieser Base als wenig lösliche Pulver. Mit einem Säureüberschuß krystallisiert das Dryfsalz in Säulen. Daß das basisch-oralsaure Eisenoryd als Mineral gefunden wird, wurde bereits oben erwähnt.

Sauerfleeffaures Zink. Es ist im Wasser unlöslich, ebenso wie im Ammoniak, weshalb es leicht von vielen andern oralsauren Salzen getrennt werden kann.

Sauerfleeffaures Kobalt und Nickel. Beide Salze sind im Wasser unlöslich und ebenso in überschüssiger Dryfsäure. Das Wasser, welches sie noch zurückhalten, enthält zweimal so viel Sauerstoff als die Base. Durch Glühen werden ihre Dryde reduzirt. Sie sind im Ammoniak löslich, und wenn ein Gemenge von den Auflösungen beider Salze in diesem Alkali der Luft ausgesetzt wird, so fällt das oralsaure Nickel zuerst daraus nieder und zwar in dem Maße als das Ammoniak sich verflüchtigt. Das oralsaure Kobalt präzipitirt sich erst später. Diese Eigenschaften werden bei der Analyse benützt (§. 1931.) Das oralsaure Kobalt löst sich leichter im kohlensauren als im Aezammoniak auf.

2986. Sauerfleeffaures Kupfer. Das einfache Salz ist hellblau im Wasser unlöslich, dagegen auflöslich in Sauerfleeffaure. Es bildet mit mehreren Dryalaten Doppelsalze.

Sauerfleeffaures Kupfer — Kali. Beide Dryalate verbinden sich zu gleichen Antheilen, aber das Wasser wird in zwei verschiedenen Verhältnissen davon aufgenommen, wodurch auch zwei verschiedene Krystallformen desselben möglich sind. Enthält das Salz auf ein Atom oralsaure

Die Sauerkleesäure ist viel stärker als die Kohlensäure, obschon diese mit mehr Sauerstoff verbunden ist, und dieselbe Radical enthält; man könnte hieraus die Vermuthung schöpfen, daß sie nicht einfach aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet sey; allein aus zahlreichen Versuchen ergibt sich mit Sicherheit, daß sie wirklich auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Dulong suchte diese Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleesäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, die aus Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Nach ihm ist also die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleesäure oder Wasserstoff-Kohlensäure (Hydrocarbonsäure). Die krystallisirte Säure ist die wasserhaltige Wasserstoff-Kohlensäure. Die wasserfreie nebst dem Sauerstoff der Basis, mit welcher sie verbunden ist, würde Kohlensäure bilden, welche seiner Annahme gemäß, in den sauerkleesauren Salzen unmittelbar mit den Metallen selbst vereinigt seyn soll.

Diese Ansichten stimmen ganz mit der Zusammensetzung der sauerkleesauren Salze überein, denn in diesen Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure gerade dreimal so groß als der in den dadurch gesättigten Basen, was gerade vier Atome Sauerstoff auf vier Atome Kohlenstoff ausmacht. Die meisten Eigenschaften der Sauerkleesäure lassen sich auch sehr gut durch diese Hypothese erklären. Die Salpetersäure würde dann den Wasserstoff der Wasserstoffsäure unter Kohlenstoff-Entbindung verbrennen, wie sie dieß bei der Hydrochloresäure thut, wobei sie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Wasserstoff, vermöge seines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der besonderen (s. S. 773) Dryde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzsäure verglichen werden können. Man kann diese Erscheinungen auch sehr gut erklären, wenn man die Sauerkleesäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet; übrigens, wenn man sie für eine Wasserstoffsäure hält, so ist es schwierig zu erklären, warum die Kohlensäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drücken beide Ansichten aus:

		Dulong.
Wasserfreie Säure	C^4O^3	existirt nicht
Wasserhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4, H^2
Krystallisirte —	$C^4O^3H^2O^3$	$C^4O^4, H^2 + H^2O^2$
Sauerkleesäures Blei	C^4O^3, PbO	C^4O^4, Pb

2980. Die Sauerkleesäure läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Lussac's Versuchen mit vielen Pflanzenstoffen sauerkleesäure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaser, die Seide, die Wolle und überhaupt die meisten organischen Substanzen, Sauerkleesäure, wenn sie mit der gehörigen Menge Salpetersäure behandelt werden. Um sie mit Leichtigkeit rein darzustellen, zieht man den Zucker vor. Aus 3 Th. Zucker und 30 Th. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleesäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieser Reaction entbindet sich sehr viel Kohlensäure und salpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure. Die aus der syrupdicken Flüssigkeit anschießenden Krystalle läßt man abtropfen und krystallisirt sie um. Wenn man bei dieser Operation zu viel Salpetersäure anwenden wollte, so würde man den Zucker ganz in Kohlensäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpetersäure anwenden, so erzeugte sich statt Sauerkleesäure nur Oxalwasserstoffsäure (acide oxalhydrique).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als sehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkemehl mit 72 Th. Salpetersäure. Ist die Einwirkung der Säure vorüber, so giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit krystallisiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleesäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpetersäure, und läßt wieder krystallisiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleesäure erhält. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

warf. Mit Säuren oder hydratischen Alkalien in der Wärme zusammengebracht, zeigen sich schon diese Erscheinungen. Kommt es mit Kali oder Natronauflösung in Berührung, giebt das Dramid nach und nach seinen ganzen Stickstoffgehalt im Zustande von Ammoniak ab und der Rückstand enthält dann allen Kohlenstoff als Oxalsäure.

Das Ammoniak wirkt auf gleiche Weise. Die verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, ja selbst die Weinsäure, und Oxalsäure verwandeln das Dramid in Sauerkleesäure, indem sie in Ammoniaksalze übergehen. Die Essigsäure zeigt gar keine Einwirkung auf das Dramid.

Die konzentrirte Schwefelsäure liefert, wenn sie damit gekocht wird, schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure, welche mit einem gleichen Volum Kohlenoxyd gemengt ist.

Die konzentrirte Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Ammoniak, indem sich Kohlensäure entbindet.

Endlich kann sogar das Wasser nach Henry u. Plisson bei der Temperatur von 224° diese Umwandlung bewirken; allein dieses Experiment giebt kein zuverlässiges Resultat, denn bei dieser Temperatur lösen sich schon die Bestandtheile des Glases zum Theil auf und können sonach sehr leicht die beobachtete Veränderung bewirken.

Das Dramid reagirt also unter diesen verschiedenen Umständen dergestalt, daß es, indem es ein Atom Wasser zerlegt, Sauerkleesäure und Ammoniak liefert. Man hat also dann



Es geben sonach 100 Th. Dramid ungefähr 82 wasserfreie Sauerkleesäure und 38 Ammoniak. Das Dramid kann demnach als aus Kohlenoxyd und einer eigenthümlichen Verbindung oder aus $C^4O^2 + Az^2H^4$ bestehend betrachtet werden. Es ist möglich, daß man erst später wird beweisen können, daß bei diesen Erscheinungen das Ammoniak die Rolle einer Wasserstoffbasis ähnlich den Wasserstoffsäuren spielt. Betrachtet man nämlich die Verbindung Az^2H^4 als

einen dem Cyanogen ähnlichen Körper, so lassen sich nicht nur alle, das Dramid betreffenden Thatsachen erklären, sondern auch viele andere, welche später erst in diesem Zusammenhang sorgfältig untersucht werden sollen. Das Dramid würde dann, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, eine dem Cyaniden und Chloriden analoge Verbindung seyn.

Auf jeden Fall aber ist das Dramid ein Beispiel einer Verbindung, an welche sich noch viele ähnliche Körper anschließen, und die uns bei Betrachtung vieler ähnlicher Erscheinungen, welche sich bei den stickstoffhaltigen Körpern darbieten, als fester Anhaltspunkt dient. Wenn später das Draläther betrachtet wird, so werden wir sehen, daß diese Körper unter Einwirkung des Ammoniak's sich ganz in Dramid verwandelt, wodurch ein Mittel gegeben ist, sich die Substanz sehr leicht und bequem zu bereiten.

Honigsteinsäure.

Syn. Lat. Acidum melilithicum. Franz. Acide mellitique s. Acide mellique

Klaproth, Beiträge Bd. 3. S. 114. — Bauquelin, Scherer's Journal Bd. 5. S. 566. — Wöhler, Poggendorfs Annalen 7. S. 325. — Liebig und Wöhler, Poggend. N. Bd. 18. S. 16

2989. Die Honigsteinsäure bildet einen Bestandtheil eines in regulären Octaedern krystallisirten Minerals, welches man in einigen Braunkohlen Thüringens (Artern) und der Schweiz findet. Es hat eine honiggelbe Farbe, wovon auch sein Name rührt. Die Honigsteinsäure ist darin mit Thonerde zu einem Salze verbunden.

Um die Säure daraus abzuscheiden, pulverisirt man den Honigstein und behandelt ihn in der Wärme mit kohlensaurem Ammoniak oder Kali. Es bildet sich dann ein honigsteinsaures Alkali, während die Kohlensäure fortgeht, und die Thonerde niederfällt. Aus dem auflösblichen honigsteinsauren Salz erhält man mittelst Zusatz von essigsaurem Blei das unlösliche honigsteinsaure Blei, welches man in Wasser

schlämmt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff
 geht, der die Honigsteinsäure frei macht.

Diese Säure ist sehr sauer, schmeckt anfangs süßlich und
 dann bitter, ist leicht löslich sowohl im Wasser als im
 Alkohol und krystallisirt in weißen Nadeln. Sie ist sehr be-
 standig und wird weder durch Salpetersäure noch durch kon-
 centrirte Schwefelsäure angegriffen, selbst wenn sie mit be-
 feuchtet wird. Durch siedenden absoluten Alkohol aber
 wird sie in eine neue Säure umgewandelt.

Sie enthält keinen Wasserstoff und besteht aus:

8 At. Kohlenstoff = 306,04 oder 50,48

3 At. Sauerstoff = 300,00 49,52

1 At. wasserfreie Säure 606,04 100,0

Die krystallisirte Säure enthält:

1 At. Honigsteinsäure = 606,04 oder 84,34

2 At. Wasser . . . = 112,48 15,66

1 At. krystall. Säure = 718,52 100,00

2990. Honigsteinsäure Salze. Die Honigstein-
 säure braucht zu ihrer Sättigung gerade so viel Basß, daß
 der Sauerstoffgehalt derselben den dritten Theil von der in ihr
 enthaltenen Sauerstoffmenge beträgt. Sie bildet weit
 mehr auflöbliche Salze als die Kohlensäure; es läßt sich dieß
 schon voraussehen, denn von zwei ähnlichen Körpern, deren
 einer ein größeres Atomgewicht als der andere besitzt, bildet
 gewöhnlich der erstere derselben minder lösliche Verbindungen.

Wird einer konzentrirten Auflösung von honigsteinsäu-
 rem Kali eine Säure zugesetzt, so erhält man einen Niederschlag
 von saurem honigsteinsäurem Salze, während alle im Was-
 ser unlöslichen honigsteinsäuren Salze sich durch Zusatz einer
 Säure, in der die Basß jenes Salzes auflöslich ist, auch
 wieder auflösen. Daß honigsteinsäure Ammoniak liefert bei
 der Destillation grüne Krystalle, welche Mellamid seyn
 können.

Honigsteinsäure Thonerde. Der Honigstein ist
 durchsichtig, weich und spröde. Wenn man ihn bis zum Siede-

punkt der Schwefelsäure erhitzt, wird er weiß. Kocht man ihn als feines Pulver mit Wasser, so wird er in Thonerde zu Boden fällt und in ein sehr saures Salz zerlegt, welches sich auflöst. Die Säuren, so wie Kali und Natron setzen es vollständig auf. Es besteht aus:

3 At. Honigsteinsäure	1818,12	oder	40,52
1 At. Thonerde	643,33		15,34
36 At. Wasser	2024,64		45,15
	<hr/>		<hr/>
	4486,09		100,00.

Außerdem findet man auch Spuren von Erdharz in, welche ihn färben.

Der Niederschlag, der entsteht, wenn man honigsteinsäures Ammoniak in eine Alaunauflösung gießt, ist ein Doppelsalz, welches in 100 Th. 48 Th. Wasser und 9,5 Th. Thonerde enthält.

Krotonsäure.

2991. Die Krotonsäure ist wie die beiden vorigen eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Die Elemente befinden sich darin in dem folgenden Verhältnisse

10 At. Kohlenstoff	=	382,60	oder	48,86
4 At. Sauerstoff	=	400,00		51,14
		<hr/>		<hr/>
1 At. wasserfr. Krotonsäure	=	782,60		100,0

Noch weiß man nicht genau, ob die Krystalle der Krotonsäure Wasser enthalten. Die Umstände, unter welchen sie sich bildet, ihre Bereitung und ihre Haupteigenschaften sind, bereits Bd. II. S. 462 in der Note angedeutet worden. Die braune Substanz, welche sich in dem Apparat befindet, in welchem man Kalium durch Glühen von kohlenstoffsaurem Kali mit Kohle bereitet, ist krotonsäures Kali, und erzeugt sich größtentheils, indem das Kohlenoxyd durch das Kalium bei mäßig hoher Temperatur zerlegt wird. Man muß also bei Bereitung des Kaliums, dieses in der Vorlesung so schnell als möglich zu kondensiren suchen. Das Wasser verändert die fragliche braune Substanz, was schon an der Farbenänderung zu erkennen ist, und vielleicht erzeugt es

Das krokonsaure Kali nur unter Einfluß dieses Wassers. Wie dem auch sey, die Auflösung liefert durch langsames Abdampfen anfangs Krystalle von krokonsaurem Kali, dann Krystalle von doppeltkohlensaurem und oxalsaurem Kali. Die Krokonssäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zerfällt sie sich und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie zerstört, und es bildet sich dann eine andere Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

2992. Krokonsaure Salze. Diese sind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalksalz ist blaßgelb und beinahe unlöslich. Die Magnesia-, Thonerde-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt-, Nickel- u. Chromsalze geben mit dem krokonsauren Kali keinen Niederschlag. Das krokonsaure Blei wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zerfällt. Wird krokonsaures Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber gemengt, so erzeugt sich ein wenig lösliches Doppelsalz von krokonsaurem Silber-Kali.

Krokonsaures Kali. Es ist im warmen Wasser löslicher als im kalten; der Alkohol löst es gar nicht auf. Es krystallisirt in orangefarbigen Nadeln, und schon ein Minimum desselben vermag große Quantitäten Wassers zu färben. Im Allgemeinen sind die krokonsauren Salze schön gefärbt, und einige derselben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krokonsaure Kali schmeckt scharf wie eine Säure, selbst wenn es alkalisch reagirt; durch Schwefelsäure wird es zerfällt und die Salpetersäure und das Chlor zerstören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieselben die Rothglut noch nicht erreichen, verwandelt sich das Kalisalz in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Erglühen der Masse. Das neutrale verwitterte Salz besteht aus 1 Atom Krokonssäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von ersterer und 42,91 Kali. Das krystallisirte Salz enthält vier Atome Wasser und in 100 Th. 85,89 wasserfreies Salz und 14,11 Wasser.

Ameisensäure.

Syn. Lat. Acidum formicicum, **Franz.** Acide formique.

Marggraf, chem. Schrift. 1761. I, 340. — Afzelius Arvidson und Oehrn, Dissert. de acido formicarum 1777. Auch in Maquers Wörterbuch übers. von Leonhardi I, 180. — Hermbstädt, Crells Ann. 1784. II, 209. — Lomig, ebend. 1793. I, 221. — Fourcroy und Bauquelin, Gilberts Ann. XV. 470. — Gehler, Schweigg. IV, 1. — Berzelius, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 109. u. Schweigg. J. LXII, 364. 373. — Goebel, Schweigg. J. XXXII, 345. u. LXV, 154. — Doebereiner, ebendas. XXXII, 314. u. LXIII, 366. — Recanu, Journ. de Pharm. VIII, 552. — Geiger, Ann. der Pharm. I, 54. — Liebig, ebendas. 1832. I, 204. — Pelouze, Journ. de Pharm. 1832. avril. 173. u. Ann. de Ch. et de Ph. XLVIII. 395.

2093. Zuerst wurde diese Säure in den rothen Ameisen gefunden. Läßt man diese Insekten auf Lackmuspapier umherlaufen, so hinterlassen sie eine rothe Spur, welche durch ein Gemenge von Ameisensäure und Aepfelsäure hervorgebracht wird. Gewöhnlich gewinnt man diese Säure, indem man die Ameisen mit dem doppelten Gewichte Wasser destillirt; sie geht dann in die Vorlage über und wird mit kohlensaurem Kali gesättigt. Das erhaltene ameisensaure Kali wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das Gemenge destillirt.

Jetzt hat man jedoch nicht mehr nöthig die Ameisen zu destilliren, wenn man Ameisensäure bereiten will, denn Doebereiners schöne Beobachtungen lehrten uns ein viel bequemerer Verfahren kennen. Da nämlich die Ameisensäure einer der sauerstoffreichsten Pflanzenstoffe ist, so ist begreiflich, daß durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf vegetabilische Substanzen, diese Säuren unter günstigen Umständen wird erzeugt werden können. Dieß ist auch wirklich der Fall, denn wenn Sauerstoff im Momente seiner Entwicklung aus Ueberoxyden oder aus Metallsäuren, die man gewöhnlich mittelst Schwefelsäure bewirkt, mit Zitronensäure, Weinstein-säure, Zucker, Holzfaser, Stärkmehl, verdünntem Weingeist, und vielen andern organischen, besonders löslichen vegetabilischen Körpern in Berührung kommt, so verwandeln sich

niese in Ameisensäure. Das Gemenge von Schwefelsäure und Ueberoxyd darf nicht zu sehr vorwalten, weil sonst die Ameisensäure selbst verbrennen würde.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß schon durch einfache Destillation der Drosäure sich Ameisensäure erzeugt. Weiter unten wird gezeigt werden, daß das Chloral mit Kali oder Natronauflösung, ameisen-saure Salze dieser Basen liefert.

Auch die Blausäure kann mit Hilfe des Wassers, vermöge einer andern Art von Reaction, Ameisensäure bilden. Wenn eine starke Säure auf 4 Atome Blausäure und 6 Atome Wasser einwirkt, so erzeugen sich 4 Atome Ammoniak, welche sich mit jener Säure verbinden, und außerdem noch ein Atom wasserfreie Ameisensäure. Durch eine ähnliche Reaction verwandelt sich eine concentrirte Auflösung von Cyankalium durch Kochen in ameisen-saures Kali und Ammoniak.

Gewöhnlich bereitet man die Ameisensäure mittelst Manganüberoxyd und Weinsäure. Auf 2 Theile dieser Säure wendet man 5 Theile Braunstein und eben so viel Schwefelsäure an, welche man mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt. Das Gemenge wird gelinde in einer großen Retorte erhitzt. Es entbindet sich dann viel Kohlensäure, und sobald die Gasentbindung etwas nachgelassen hat, destillirt die Säure über. In der Vorlage findet man dann ein Gemenge von Wasser und Ameisensäure, welche letztere man vom erstern scheidet, indem man sie in ein ameisen-saures Salz verwandelt, dieses trocknet und mit Schwefelsäure destillirt. Die Ameisensäure läßt sich leicht entwässern, wenn man sie mit Schwefelsäure unter den Recipienten der Luftpumpe bringt.

Die aus Stärke oder Gummi bereitete Ameisensäure besitzt einen widrigen Geruch, der von einer eigenthümlichen öligen Substanz herrührt. Man entfernt diese leicht dadurch, indem man die Säure mit Kalk sättigt, das Salz dann kochen läßt, und es nachher durch eine Säure zersetzt.

Döbereiner empfiehlt folgende Methode als die wohlfeilste. Man löst 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser auf, bringt dann die Flüssigkeit mit 5 Th. Manganüberoxyd in

eine tubulirte Retorte und erwärmt bis 60°. Hierauf gießt man durch den Tubulus unter mäßigem Umschütteln allmählig 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit eben so viel Wasser verdünnt worden. Sobald das erste Drittel Schwefelsäure zugegeben worden, entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch die sich entwickelnde Kohlensäure, weshalb man auch das Gefäß fünfzehnmal größer nehmen muß, als das Volum des Gemenges es erforderte. Um jeden Verlust an Ameisensäure zu vermeiden, schließt man den Tubulus und wartet nun ab, bis das Aufbrausen aufgehört hat; hierauf giebt man den Rest Schwefelsäure hinzu und destillirt dann alles fast bis zur Trockne.

Die erhaltene Flüssigkeit besteht aus Ameisensäure, einer geistigen Substanz und aus Wasser. Der Rückstand ist schwefelsaures Manganorydul und Oxalwasserstoffsäure. Ein Pfund Zucker liefert so viel Ameisensäure, daß fünf bis sechs Unzen Kreide zu deren Sättigung erforderlich sind. Destillirt man nun die gesättigte Flüssigkeit, so erhält man die geistige Flüssigkeit, welche die Ameisensäure begleitet.

Will man reine Ameisensäure darstellen, so muß man die Säure durch kohlensaures Natron sättigen, dann zur Trockne abdampfen, und sieben Theile trocknes ameisen-saures Natron mit zehn Theilen concentrirter Schwefelsäure und vier Theilen Wasser destilliren. Unter allen Pflanzensstoffen liefert das Salicin, auf ähnliche Weise behandelt, am meisten Ameisensäure.

Die Ameisensäure hat einen stechendsauren Geruch, gerade wie gereizte Ameisen. Wie die Oxalsäure hält sie noch chemisch gebundenes Wasser zurück, welches ihr erst dann gänzlich entzogen werden kann, wenn sie mit Basen vereinigt wird. Im wasserhaltigen Zustand ist sie liquid, farblos und schmeckt stark sauer; sie kocht bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigt, und erleidet dabei keine Zersetzung. Nach Gehlen wiegt sie 1,1168. Das salpetersaure Silber und Quecksilber reducirt sie schon durch bloßes Kochen, wobei sich Kohlensäure entbindet. Die oxydirenden Säuren verwandeln die Ameisensäure in Was-

und Kohlensäure. Die Schwefelsäure zerlegt diese Säure in die Verbindung von reinem Kohlenoxydgas, während sie mit dem freiwerdenden Wasser verbindet.

Mit einer Aetzsublimatauflösung erhitzt, reduziert die Ameisensäure diesen in Quecksilberchlorür, auf welches sie nicht weiter einwirkt, eben so wenig, wie sie auf das Chlor Silber wirkt. Sie zerlegt die essigsauren Salze, besonders das essigsaure Blei, so daß, wenn man einer Auflösung dieses Salzes etwas Ameisensäure zusetzt, sich alsbald Krystalle von eisensaurem Blei bilden, die sich als glänzende Nadeln unregelmäßig gruppieren; da sie im Alkohol nicht auflöslich sind, können sie dadurch leicht vom überschüssigen essigsauren Blei getrennt werden.

Diese verschiedenen Reactionen sind so rein und charakteristisch, daß die Ameisensäure unter allen Säuren am leichtesten zu erkennen ist. Lange wurde die Ameisensäure für Essigsäure gehalten, welche durch die Beimischung von etwas ohlriechendem Del, eine Veränderung erlitten haben sollte. Erst durch die genaue Bestimmung ihrer stöchiometrischen Zahl, welche beträchtlich kleiner als die der Essigsäure ist, wurde dieser Irrthum entdeckt. Die Zusammensetzung der concentrirten Ameisensäure und der wasserfreien, die sich in festen trocknen ameisenfauren Salzen befindet, kann durch die Resultate ausgemittelt werden, welche die Schwefelsäure bei ihrer Einwirkung auf sie liefert, so wie auch aus ihrer stöchiometrischen Zahl. Man findet dann, daß sie besteht aus

4 At. Kohlenstoff	=	153,04	oder	32,85	} 100
3 At. Sauerstoff . .	=	300,00		64,47	
2 At. Wasserstoff . .	=	12,48		2,68	
<hr/>					
1 At. wasserfreie Säure	=	465,52	oder	80,54	} 100
2 At. Wasser . . .	=	112,48		19,46	
<hr/>					
1 At. concentr. Ameisensäure 578,00					

Die folgende Tafel giebt das Verhältniß zwischen der Dichtigkeit und dem Säuregehalt der mit Wasser verdünnten Ameisensäure an, wie es Gehlen gefunden.

	Reine Säure in Proz.	Spec. Gew.
Konzentrirte Säure	80	1,1168
	40	1,1060
	20	1,1030

Richter giebt das specif. Gewicht der konzentrirten sowohl als der ganz verdünnten Säure höher an, allein Zahlen, welche zwischen ihnen liegen, scheinen genauer seyn.

2994. Ameisensaure Salze oder Formiate
Diese Salze sind alle im Wasser löslich und zersetzen sich Feuer, indem sie Produkte liefern, die noch nicht näher untersucht sind. Sie reduzieren die Silber- und Quecksilbersalze und werden durch Schwefelsäure zerlegt, indem sie einen Ameisengeruch von sich geben, der von freier werdender Säure herrührt. Charakteristisch ist die zersetzende Wirkung der kalten Schwefelsäure, denn bis jetzt geben nur allein die ameisensauren Salze, wenn jene Säure auf sie einwirkt, rein Kohlenoxydgas.

Die Säure eines neutralen Formiates enthält gerade dreimal soviel Sauerstoff als die darin befindliche Basismenge. Es giebt auch basische Formiate. In nachfolgender Tafel sind die bis jetzt analysirten ameisensauren Salze aufgezählt.

	Bas.	Säure.	Wasser.
Ameisensaures Kali	55,9	44,1	—
— — Natron	45,8	54,2	—
Dasselbe — krystallisirt	36,3	42,9	20,8
Ameisensaurer Baryt	67,4	32,6	—
— — Magnesia	35,1	64,9	—
— — Zinkoxyd	42,2	38,9	18,9
— — Cadmiumoxyd	53,8	31,1	15,2
— — Bleioxyd	75,2	24,8	—
— — Kupferoxyd	35,4	32,7	31,9

Die ameisensauren Salze von Kali, Natron und Thonerde sind sehr löslich. Das Bleisalz bedarf dagegen 36 Theile Wasser zur Auflösung. — Das ameisensaure Kupfer eignet sich besonders gut zur Bereitung der Ameisensäure; man zerlegt es zu dem Ende durch Schwefelsäure. Es krystallisirt

schönen bläulich grünen 6seitigen Prismen, welche die große Menge Wassers zur Auflösung erfordern und an Luft effloresciren. Erhitzt schmilzt es und zerfällt in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückstand von metallischem Kupfer hinterläßt. — Das Ameisensaure Baryt ist nicht beständig; es läßt sich durch Auflösung des Baryoxydes in der Säure darstellen, wobei man gelinde kocht. Man erhält rhomboidale, leicht im Wasser lösliche Krystalle.

Wahrscheinlich würde das Ameisensaure Baryt, oberhalb der Destillation unterworfen, ein dem Aceton ähnliches, aus C^2H^2O bestehendes Produkt geben, während die Säure als Carbonat zurückbleibt. Es wäre sehr zu wünschen, daß man dieses Produkt näher untersuchte, denn es dürfte mit der wasserhaltigen Essigsäure isomerisch seyn können.

Das Ameisensaure Ammoniak hat eine sehr merkwürdige Zusammensetzung. Es enthält nämlich $C^4H^2O^3 + Az^2H^6$, welches sich durch Wasser H^6O^3 und Blausäure ausgedrückt werden kann. Schon die bloße Destillation bei 200° kann auch diese Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner gezeigt hat. Andererseits weiß man, daß unter Einfluß des Wassers, der Basen oder Säuren, die Blausäure sich in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pelouze und Geiger gezeigt worden.

Essigsäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Beßendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Lavoisier Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. 1783. p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. 1790. I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Proust, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — Debit, Scherer J. VIII, 135. — Darraque, ebendas. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Berzélius, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, dessen Neuere Gegenst. VI, 1. — Chenovix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Mollerat, Ann.

de Chim. LXVIII, 88. — Bergelius, Poggend. II, 233. — *Dumas* Bullet philom. 1825. p. 7. — *Garot*, Journ. de pharm. XI 453. — *Sebille-Auger*, Bull. d'Angers I, 129. — *Liebig* Pogg Ann. XV. 569. — *Rühn*, Schweigger J. LIX, 371. — *Rastner* Neues Archiv, I, 258. — *Dingler*, dessen polyt. J. XXXIX, 317. — *Penot*, ebend. XXXVIII, 397. — *Pleischl*, Erdmann J. XIV, Hft 1 Bericht der Société de pharmacie in Paris über die Abhandlungen welche zur Preissbewerbung in Bezug auf die, die Essigsäurebildung betreffende Aufgabe eingesandt worden sind; J. de pharm. 1832. 36 und Schw. J. LXV. 279. 301.

2995. Die Essigsäure ist ohne Zweifel unter allen Pflanzensäuren die interessanteste. Sie ist in technischer Beziehung äußerst wichtig, die Natur bietet sie uns sehr dar, und sie erzeugt sich am häufigsten bei den verschiedenen Behandlungen, denen man organische Substanzen unterwirft.

Wasserfreie Essigsäure ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Wird ihr alles Wasser entzogen, das sie ohne sich zu zersetzen, entlassen kann, so ist sie bis zu 17° über Null starr, und wird nun über diesem Temperaturgrade flüssig; bei 120° fängt sie an zu siedeln. Sie besitzt einen eigenthümlichen, sauren, durchdringenden Geruch, der mit Luft gemengt, angenehm ist; der Geschmack ist eben so wie konzentrirte Säure greift die Haut an, und wirkt beinahe eben so ätzend, wie konzentrirte Schwefelsäure. Lackmusröthet sie sehr stark. Sie zieht die Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser so wie in Alkohol in jedem Verhältnisse auf. Sie besitzt die besondere Eigenschaft, daß ihr spezifisches Gewicht zunimmt, wenn man sie mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze verdünnt; ist diese aber überschritten, so vermindert sich ihre Dichtigkeit. Im konzentrirtesten Zustande wiegt sie 1,063 und ihr größtes spezifisches Gewicht ist 1,079.

Folgende von *Mollérat* entworfene Tafel stellt das spezifische Gewicht der in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser gemengten Essigsäure dar:

Das krotonsäure Kali nur unter Einfluß dieses Wassers. Wenn auch sehr, die Auflösung liefert durch langsames Abdampfen anfangs Krystalle von krotonsäurem Kali, dann Krystalle von doppeltkohlensäurem und oxalsäurem Kali. Die Krotonsäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zerfällt sie sich und hinterläßt einen kohligten Rückstand. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie zerstört, und es bildet sich dann eine andere Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

2992. Krotonsäure Salze. Diese sind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalksalz ist bläßgelb und beinahe unlöslich. Die Magnesia, Zinnoxyd, Manganoxydul, Zinn-, Kobalt-, Nickel- u. Chromsalze geben mit dem krotonsäuren Kali keinen Niederschlag. Das krotonsäure Blei wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zerlegt. Wird krotonsäures Kali mit einer Auflösung von salpetersäurem Silber gemengt, so erzeugt sich ein wenig lösliches Doppelsalz von krotonsäurem Silber-Kali.

Krotonsäures Kali. Es ist im warmen Wasser löslicher als im kalten; der Alkohol löst es gar nicht auf. Es krystallisiert in orangefarbenen Nadeln, und schon ein Minimum desselben vermag große Quantitäten Wassers zu färben. Im Allgemeinen sind die krotonsäuren Salze schön gefärbt, und einige derselben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krotonsäure Kali schmeckt scharf wie eine Säure, selbst wenn es alkalisch reagirt; durch Schwefelsäure wird es zerlegt und die Salpetersäure und das Chlor zerstören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieselben die Rothgluth noch nicht erreichen, verwandelt sich das Kalisalz in kohlensäures Kali, Kohlenensäure und Kohlenoxyd unter Erglänzen der Masse. Das neutrale verwitterte Salz besteht aus 1 Atom Krotonsäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von ersterer und 42,91 Kali. Das krystallisirte Salz enthält vier Atome Wasser und in 100 Th. 85,89 wasserfreies Salz und 14,11 Wasser.

wird. Endlich ist die Mitwirkung der Luft und des Sauerstoffs nöthig, um durch Essigsäure die Oxydation der letzten Abtheilungen zu bewirken. Einige Metalle der vierten Abtheilung gehen leicht in essigsaure Salze über, wenn eine doppelte Reaction statt findet.

Diese Säure bildet sehr genau bestimmte Neutralsalze, in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält, als die Basis. Die besondern Oxyde verwandeln sich zum Theil in Wasser und Kohlensäure, und werden auf eine niedrige Oxydationsstufe zurückgeführt, auf welcher sie sich mit einem Theil der frei gebliebenen Säure verbinden. Mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd behandelt, bildet sie Ameisensäure.

2996. Die Essigsäure löst mehrere vegetabilische und animalische Substanzen auf, wie den Kampher, die Harze, den Faserstoff, das Eiweiß. Sie ist zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff =	306,08	oder 47,54	} 100
6 At. Wasserstoff =	37,44	5,82	
3 At. Sauerstoff =	300,00	46,64	
<hr/>			
1 At. wasserfr. Essigsäure =	643,52	85,11	} 100
2 At. Wasser . . . =	112,48	14,89	
<hr/>			
Konzentr. Essigsäure =	756,00		

Die Essigsäure von 1,08 spez. Gew. ist zusammengesetzt aus:

1 At. wasserfreier Essigsäure	= 643,52	oder 65,59
6 At. Wasser . . .	= 337,44	34,41
<hr/>		
	980,96	100,00

Aus verschiedenen Versuchen, welche ich zur Bestimmung der Dichtigkeit des Dampfes der bei 120° schmelzenden krystallisirten Essigsäure gemacht, habe ich stets gefunden, daß jene 2,7 bis 2,8 ist. Es läßt sich dieß nur auf folgende Weise erklären. Im Allgemeinen bildet ein Atom wasserhaltige Säure vier Volume Dampf, und wenn nun ein Volume sich selbst wieder mit einem Volume Wasserba

verbindet, so ergiebt sich daraus die erwähnte Zahl. Man hat also :

8 Vol. Kohlenstoff = 3,3728

8 Vol. Wasserstoff = 0,5504

4 Vol. Sauerstoff = 4,4104

8,336
4

= 2,08 Dampf der wasserhal-

1 Vol. Wasser . . . = 0,62 tigen Säure.

2,70 Dampf der noch mehr
wasserhaltigen Säure.

Es scheint also, daß während des Kochens die Essigsäure einen dem Maximum ihrer Dichtigkeit entsprechenden Zustand annimmt, und es handelt sich also hier um die gründliche Erörterung einer Frage. Die Mischung der kondensirten Essigsäure kann durch gleiche Volume Wasserstoff und Kohlenoxyd ausgedrückt werden. Dieß erklärt nun sehr genügend die große Beständigkeit der Essigsäure; der Wasserstoff und das Kohlenoxyd können nicht auf einander einwirken, wenn sie frei sind.

2997. Die Essigsäure existirt in dem Saft fast aller Pflanzen und vielleicht auch in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, jedoch immer nur in geringer Menge. Sie erzeugt sich bei verschiedenen Zersetzungen organischer Stoffe. Die Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung durchgemacht haben, werden sauer in Folge einer andern Art von Gährung, welche den Zutritt der Luft erfordert, wobei sich dann Essigsäure bildet. Der Weinessig verdankt seine Säure der Essigsäure. Es ist dieselbe auch ein Produkt der Fäulniß vegetabilischer und animalischer Substanzen. Durch die Einwirkung aufgelöster Alkalien in höherer Temperatur verwandeln sich einige Pflanzensäuren in Essig- und Oxalsäure. Üblich bildet sich fast immer Essigsäure, wenn organische Substanzen der trocknen Destillation unterworfen werden. Durch dieses Mittel und durch die Gährung geistiger Flüssigkeiten wird alle Essigsäure erzeugt, welche man sowohl zu technischen Zwecken als in der Hauswirthschaft verbraucht.

Soll die Essigsäure von den ihr stets beigemengten fremdbartigen Stoffen gereinigt werden, so muß man sie wöhnlich mit einer Basis verbinden, und das gereinigte dann wieder zersetzen. Uebrigens kann man sich auch durch einfache Destillation des Weinessigs schwache Essigsäure verschaffen. Man muß die Operation abbrechen, sobald der Rückstand die Consistenz der Weinhefe angenommen hat. Verbindet man die Kondensatoren mehrerer Gefäße einander, in welchen die Dämpfe bei der Temperatur 100° , 50° u. 15° verdichtet werden, so erhält man Essig von verschiedenen Konzentrationsgraden. Der destillirte Essig enthält immer noch organische Substanzen und häufig gar Ammoniak.

Der Rabilalessig, oder die Essigsäure, welche durch Destillation des essigsauren Kupfers bereitet, ist concentrirter und reiner. Er enthält aber demungeachtet noch Wasser, welches in jenem Salz schon existirte und ferner noch Brenzessiggeist oder Aceton. Man erhält noch reinere Säure, wenn man essigsaures Quecksilber oder Silber destilliren würde, denn diese enthalten kein Krystallisationswasser und bilden kein Aceton. Auch durch Zersetzung dieser Salze oder besser noch des essigsauren Zinns mittelst Schwefelwasserstoff erhält man concentrirte Essigsäure. Endlich kann man sie darstellen, wenn man eine Mischung von Schwefelsäure und verwittertem essigsauren oder wasserfreiem essigsauren Natron destillirt. Wendet man das erstere Salz an, so enthält das Destillationsprodukt schwefelichte Säure, welche man entweder mittelst Bleioxyd oder durch Manganüberoxyd wegschaffen kann, und die schwefelichte Säure in Schwefelsäure umwandelt, sodann schwefelsaures Blei oder Mangan bildet.

Zur Concentration der Essigsäure würde man auch eine Luftpumpe anwenden können, wenn man sie im Recipient mit concentrirter Schwefelsäure zusammen brächte. Gerathlich benützt man noch die Eigenschaft der verdünnten Essigsäure, sich durch Gefrieren in zwei Theile zu scheiden, denen der eine flüssig und weniger säurehaltig ist, während der andere starr geworden und einen stärkeren Säuregehalt besitzt.

ist. Dieser Effect zeigt sich beim Gefrieren stets dann, wenn der Wassergehalt nicht zu groß ist.

Im Großen wird die Essigsäure durch zwei sehr verschiedene Verfahrenarten gewonnen. Die eine gründet sich auf die Zersetzung, welche das Holz in der Hitze erleidet; die zweite auf die Säuerung, welche die meisten weinsäurehaltigen Flüssigkeiten beim Contact mit der Luft zu erleiden, und in Folge deren sie sich in Essigsäure wandeln. Berthollet glaubte, der Essig unterscheide sich etwas von der eigentlichen Essigsäure und nannte jenen halb essige Säure (*acide aceteux*). Die Säure, welche man durch Destillation erhält, nannte man ihrer Entstehung wegen brenzliche Holzsäure, und selbst jetzt noch, wenn sie nicht von der sie begleitenden Theersubstanz befreit, nennt man sie so.

Wir haben hier einstweilen allgemein die jetzt nur sehr wenig mehr angewendeten Gewinnungsmethoden, oder diejenigen, von welchen erst später ausführlich die Rede seyn wird, angedeutet, wollen aber nunmehr das Verfahren genauer angeben, mittelst dessen man jetzt alle concentrirte Säure reitet, welche im Handel vorkommt.

2998. Man stellt nämlich zuerst reines essigsaures Natron durch mehrmaliges Umkrystallisiren dar, und trocknet es dann in einem gußeisernen Kessel ein, wobei man darauf achten muß, daß es nicht in Fluß geräth. Man pulverisirt es hierauf, erhitzt es auf Feuer unter beständigem Umrühren mit einem eisernen Löffel in dem Kessel und schlägt es abwechselnd durch ein Sieb von Roßhaaren. Von diesem Pulver bringt man nun 3 Kilogr. in eine tubulirte 6—7 Liter haltende Retorte. Diese Retorte versteht man mit einem Vorstoß und einer Vorlage, welche drei Pinten faßt und so angepaßt wird, daß man die Destillationsprodukte theilen kann und die reichhaltigsten Antheile gesondert erhalten kann.

Auch die Schwefelsäure wird vorbereitet, indem man sie vorher kochen läßt, um die zuweilen in der käuflichen Säure vorkommende salpetrige Säure oder das noch vor-

handene Wasser zu verjagen. Man nimmt nun 9,7 Kil. der also zubereiteten und bis auf 50° wieder erkalteten Schwefelsäure. Man gießt diese Säure in die Retorte und verschließt nun die Tubulirung mit einem Glasstöpsel. Es findet nun eine ziemlich lebhafte Reaction statt, die Masse erhitzt sich, und während nun die Schwefelsäure sich des Natrons bemächtigt, destillirt die freierwerdende Essigsäure schon zum Theil über. Sobald ein Achtel der Säure übergegangen ist, würde die Destillation aufhören, wenn man die Retorte nicht erhitzte. Anfangs feuert man nur sehr gelind und regulirt die Hitze so, daß das gewaltsame Stoßen der kochenden Flüssigkeit vermieden wird. Ungeachtet dieser Vorsichtsmaßregeln geht immer etwas Schwefelsäure über und sogar etwas schwefelsaures Salz wird zuweilen mit hinübergerissen. Die Operation ist beendet sobald die ganze Masse vollkommen fließt. Man nimmt nun die Retorte von Feuer, erhitzt den Hals stark, und leert das saure schwefelsaure Natron in eine trockne erwärmte Schüssel.

Die ersten Destillationsprodukte sind die schwächsten. Da fast immer etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Natron übergeht, so muß man das Destillat über etwas wasserfreies essigsaures Natron rectificiren. Man theilt die Produkte dieser zweiten Destillation wieder sorgfältig, und erhält gewöhnlich zwei Kilogrammen rectificirte Säure. Die angewandte Menge kohlensauren Natrons hätte eigentlich nur 1,860 concentrirte Säure geben sollen, was beweist, daß die Säure 0,140 oder selbst noch mehr Wasser aufgenommen hat, da ohne Zweifel bei den beiden Destillationen auch Verlust statt gefunden hat. Im Durchschnitt enthält die Säure auch 20 Prozent Wasser.

Will man die concentrirteste Essigsäure darstellen, so muß das erste Drittel des Rectifikationsproduktes besonders aufgefangen werden, denn es ist der schwächste Antheil; das Uebrige ist concentrirter und von ziemlich gleicher Stärke so daß, wenn man es gefrieren und nachher sorgfältig abtropfen läßt, es ein fast ganz reines Produkt liefert. Wenn man dieses aufs Neue schmelzt, wieder gefrieren und abtropfen

kleinen bläulich grünen sechseckigen Prismen, welche die große Menge Wassers zur Auflösung erfordern und anfangs effloresciren. Erhitzt schmelzt es und zerfällt sich in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückstand metallischem Kupfer hinterläßt. — Das ameisensaure Salz ist nicht beständig; es läßt sich durch Auflösung des Ammoniums in der Säure darstellen, wobei man gelinde kocht. Man erhält rhomboidale, leicht im Wasser lösliche Krystalle.

Wahrscheinlich würde das ameisensaure Baryt, oder auch der Destillation unterworfen, ein dem Aceton ähnliches C^2H^2O bestehendes Produkt geben, während die Base als Carbonat zurückbleibt. Es wäre sehr zu wünschen, daß man dieses Produkt näher untersuchte, denn es dürfte mit der wasserhaltigen Essigsäure isomerisch seyn.

Das ameisensaure Ammoniak hat eine sehr merkwürdige Eigenschaft. Es enthält nämlich $C^2H^2O^2 + Az^2H^2$, welches durch Wasser H^2O^2 und Blausäure ausgebrüht werden kann. Schon die bloße Destillation bei 200° kann auch die Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner bemerkt hat. Andererseits weiß man, daß unter Einfluß des Wassers, der Basen oder Säuren, die Blausäure sich in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pelouze und Geiger gezeigt worden.

Essigsäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Beßendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Lazzarini Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. 1783. p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. 1801. I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Proust, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — Berthollet, Scherer J. VIII, 135. — Darraque, ebendas. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, dessen Neuere Gegenst. VI, 1. — Chenevix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Rollinat, Ann.

sten Produkten sich concentrirt. Sonach ist es nicht au-
 lerb, wenn gewisse essigsaure Salze bei der Destillation
 monial liefern, welches man in den flüchtigen Prodi-
 findet, und eben so Spuren von Cyanverbindungen, w-
 im Rückstande verbleiben. Uebrigens ist es als gewiß
 zunehmen, daß diejenigen essigsauren Salze, welche au-
 ner sorgfältig rektifizirten Säure dargestellt worden,
 stickstoffhaltiges Produkt liefern.

Eben so wenig kann man die Existenz der von
 thollet erwähnten essigen Säuren annehmen. Wäre
 wirklich vorhanden, so würde sie einen eigenthümlichen
 schmack, bei gleicher Dichtigkeit ein geringeres Sättigun-
 mögen haben und aus ihren Verbindungen durch Essig
 ausgetrieben werden können. Begreiflich aber ist es,
 ein mit essigsaurem Ammonial gemengter Essig sich so
 halten muß. Der besondere Geschmack und das schwä-
 Sättigungsvermögen lassen sich leicht aus dieser Ann-
 erklären. Ferner wenn dieser Essig durch Kali gesättigt
 mit reiner Essigsäure destillirt wird, so muß das flü-
 Produkt essigsaures Ammonial enthalten, und folglich
 Eigenschaften haben, die man der sogenannten essigen E-
 zugeschrieben hat.

Uebrigens bietet die Essigsäure in ihren verschied-
 Abänderungen Erscheinungen dar, welche neue Untersu-
 gen erheischen. Ich habe z. B. die Erfahrung gemacht
 gewisse Varietäten Essigsäure das rothe Quecksilberoxyd
 leichter und in viel größerer Menge als andere zu re-
 duziren. Ich habe Essigsäure gehabt, welche in der
 me mit rothem Präcipitat in Berührung fast nur essig-
 Quecksilberoxydul gab. Dagegen gaben der Radikalessi-
 die krystallisirte Säure nur Spuren davon, indem sie
 nur essigsaures Quecksilberoxyd bildete. Weiter unten
 ich bei dem Holzeffiggeist Gelegenheit nehmen, auf dies-
 verschiedenartige Reaction zurückzukommen, die mir mehr
 der Gegenwart einer noch unbestimmten fremdartigen
 stanz herzurühren scheint, welche sich in gewissen Vari-
 der in unsern Laboratorien bereiteten Essigsäure vorfin-

Außerdem hatte Pelletier der Vater, ein sehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatsache festzustellen, welche P. Boullay niemals bei seinen, in meinem Laboratorium ausgeführten Versuchen wieder beobachten konnte, obgleich er im Großen und mit allen verschiedenen Säurevarietäten operirte, welche er sich entweder selbst bereitete oder sich zu verschaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeist über Kalkaleffig destillirte, so überließ er den sehr wenig gefärbten Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Er erhielt so vierseitige prismatische Krystalle mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden; einige davon waren vierseitige rechtwinklige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieses Produkt besaß einen eigenthümlichen sauren Geschmack, röthete Lackmus, blähte sich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabilische Substanz, indem sie eine schwammige, leichte voluminöse Kohle hinterließ. Mit äzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, mit welchem letzteren es aufbraust, bildete es ein neutrales, in Nadeln krystallisirbares Salz, welches sehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es sich auf gleiche Weise, und mit Kalk gab es ein lösliches in seideuglänzenden Büscheln anschließendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Essig gab, wenn er allein abgedunstet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieses Produkt wieder darzustellen suchen, und dann wird sich leicht ermitteln lassen, ob dessen Erzeugung mehr der Beschaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeschrieben werden muß.

Wenn das oben Gesagte jungen Chemikern beweist, daß ungeachtet der wichtigen Untersuchungen, die bereits mit der Essigsäure angestellt worden, dennoch die Körper genauer studirt werden müssen, welche deren Eigenschaften modificiren, und wenn ich im Stande bin, sie hierdurch aufzumuntern, diesen Gegenstand noch weiter aufzuklären, so ist meine Absicht erfüllt.

3000. Essigsäure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate sind alle leicht löslich im Wasser mit Aus-

nahme des essigsauren Molybdäns und Wolframs, die da in gänzlich unlöslich und des Silber- und Quecksilberoxydsalzes, die sich nur in sehr kleinen Quantitäten darin auflösen. Mehrere Acetate sind zerfließlich. Um die in Salzen enthaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, muß man sie mittelst Schwefelsäure daraus scheiden, dann abdestilliren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der ihrer Sättigung erforderlichen Basismenge zu schätzen suchen. Man wendet dazu gewöhnlich kohlensaures Natron oder auch kohlensauren Kalk oder Magnesia an, die man nach und nach in die Säure giebt. Hat man dieselbe mit Kalk gesättigt, so füllt man diesen wieder durch oxalsaures Ammoniak, wäscht den oxalsauren Kalk wohl aus und glüht ihn wodurch er in Aeskalk verwandelt wird. Diesen versetzt man wieder mit überschüssiger Schwefelsäure, glüht darauf Neue und bestimmt dann den Rückstand als schwefelsauren Kalk.

Die neutralen essigsauren Salze enthalten in ihrer Basis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhandenen Sauerstoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des sauren essigsauren Ammoniake kein anderes saures Acetat; dagegen giebt es verschiedene basische Salze. Die essigsauren Salze zersetzen sich im Feuer und liefern Produkte, welche nach den Graden der Verwandtschaft, welche die Säure mit den Basen vereinigt, sehr verschieden ausfallen können. Gehört man die Acetate der ersten Abtheilung, so ist zu ihrer gänzlichen Zerstörung eine hohe Temperatur nöthig; die Säure wird in diesem Falle gänzlich zersezt, und das Alkali bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nicht so stark war, daß auch dieses ihr nicht mehr widerstehen konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehend in diesem Falle immer ein kohlensaures Salz gebildet. Außer diesem Rückstand erhält man Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Kohlenwasserstoff, Wasser und Spuren von einem theerartigen Del und endlich ein Hauptprodukt, nämlich Aceton, welches man früher Brenzessiggeist nannte.

Die Essigsäure wird unter Mitwirkung der Wärme von den Dryden der zweiten Abtheilung leicht und fast unverändert

ist abgeschieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Destillation Essigsäure und Brenzessiggeist. Der Rückstand besteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder dessen Dryd, wenn dieses schwer reducirbar ist. So hinterlassen z. B. das essigsaure Kupfer, Blei und Nickel, nach ihrer Zersetzung, einen metallischen Rückstand, während das essigsaure Eisenorydul ein schwarzes, das Mangansalz ein braunes und das Zinksalz ein weißes Dryd zurück läßt.

Endlich verwandeln sich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Essigsäure und Kohlensäure. Diejenigen essigsauren Salze, welche im Feuer in Fluß kommen, krystallisiren beim Erkalten in schuppigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und perlmutterartigem Glanze oft das essigsaure Salz sogleich zu erkennen ist.

Manche verdünnte Auflösungen von Acetaten erleiden zuweilen eine freiwillige Zersetzung. Diese Erscheinung zeigt sich zuweilen bei den Acetaten der ersten Abtheilung; die Basis geht dann allmählig in ein kohlensaures Salz über, während sich die Flüssigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient diese Erscheinung näher untersucht zu werden.

Die essigsauren Salze werden leicht erkannt aus dem Essiggeruch, der sich aus ihnen entbindet, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und perlmutterglänzenden Niederschlägen, die sie mit salpetersaurem Quecksilberorydul oder Silbernitrat geben. Außer diesen Eigenschaften ist noch für die Essigsäure charakteristisch, daß sie mit fast allen Basen auflösbare Salze giebt, und sich unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Essigsaures Kali. Will man dieses Salz mit einem Male sogleich weiß erhalten, so müssen die dazu verwendeten Stoffe ganz rein seyn. Nimmt man destillirten Essig und käufliche Pottasche, so muß diese ganz weiß seyn, und während des Abdampfens muß die Flüssigkeit stets Säureüberschuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, so kann auch das Minimum einer organischen Substanz, welche selbst der destillirte Essig immer noch enthält, sich unter Einwirkung

des Kalk's schwärzen. Es läßt sich dieser Nebelstand übriggens leicht wieder durch Anwendung von thierischer Kohle beseitigen. Wird die Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Honigdicke concentrirt, dann langsam abgeraucht, so erhält man blätterige Krystalle. Trocknet man das Salz, erhitzt es dann bis zum Schmelzen, und läßt es nun erkalten, so erstarrt es zu einer feinblättrigen Masse, der man früher den Namen geblätterte Weinsteinerde (*terra foliata tartari*) gab. Dieses Salz zerfließt sehr leicht an der Luft und ist nicht nur im Wasser, sondern auch im Alkohol löslich. Der Geschmack ist salzig stechend und erwärmend.

Da das essigsaure Kali eines der auflöslichsten Salze ist, die man kennt, so führe ich hier Osann's Angaben über diesen Gegenstand an. Die vier Beobachtungen, die er angestellt hat, zeigen, daß die Auflöslichkeit einer geraden Linie folgt, und daß die zugehörige Gleichung seyn würde $x = 676 + 5t$; d. h. 100 Th. Wasser, welche 176 Th. dieses Salzes bei 0° auflösen, würden bei einer andern Temperatur auflösen: $176 + 5$ multiplicirt durch die Anzahl Grade des hunderttheiligen Thermometers, welche die Temperatur ausdrückt.

bei	0°	Salz in 100 Th. Nach Versuchen.	Wasser aufgelöst. Berechnet.
		—	176
	20°	188	186
	13,9°	229	245
	28,5°	311	318
	62°	492	486
	100°	—	676

Auf solche Weise würde die Auflöslichkeit beim Siedepunkt außerordentlich groß seyn.

Läßt man einen Strom Chlor in eine wäßrige Auflösung von essigsaurem Kali gehen, so wird das Gas ohne Entbindung von Kohlensäure absorbirt, und die Flüssigkeit wirkt dann im hohen Grad entfärbend. Es schmeckt dann wie chlorigsaure Salze oder wie oxydirtes Wasser, ohne jedoch einen weißen Flecken auf der Zunge zu erzeugen, und ohne sich wie jenes gegen Silberoxyd zu verhalten. Der Luft ausgesetzt, entbindet es Chlor und verliert seine ent-

Stärke Kraft. Wird es destillirt, so bleibt es Essigsäure, wenig Chlor und feinen Sauerstoff.

Die Kohlensäure zerlegt das in Weingeist aufgelöste essigsaure Kali; es fällt kohlensaures Kali zu Boden und Essigsäure bleibt aufgelöst, von der ein Theil in Essigäther verwandelt.

Erhitzt man essigsaures Kali gelinde mit arsenichter Säure, so entbindet sich Kohlenwasserstoffgas, Arsenikwasserstoffgas, Kohlensäure, wässriger Brenzessiggeist, und eine ölige Flüssigkeit, die mit metallischem Arsenik gemengt ist. Dieses Del, welches durch Destillation mit Chlorcalcium gereinigt farblos erscheint, raucht an der Luft stark, riecht äußerst widrig und heißt nach dem Namen des Entdeckers **Cabets rauchender Liquor**. Weiter unten wird derselbe näher betrachtet werden.

Das geschmolzene essigsaure Kali ist wasserfrei und enthält.

1 At. Essigsäure = 643,52 oder 52,25

1 At. Kali = 587,91 47,75

1231,43 100,00

In der Medizin wird dieses Salz als auflösendes Mittel angewendet. Es findet sich in vielen Pflanzen, die bei der Einäscherung kohlensaures Kali geben.

Essigsaures Natron. Dieses Salz krystallisirt sehr leicht, und wenn die Auflösung etwas Theer enthält, so erhält man sehr große Krystalle, kleinere dagegen aus reinen Auflösungen. Diese Krystalle wittern in trockner Luft aus. Zur Auflösung des essigsauren Natrons sind ungefähr drei Theile kaltes und viel weniger warmes Wasser erforderlich; auch im Alkohol ist es auflöslich, jedoch viel weniger. Seine Auflöslichkeit im Wasser wächst besonders schnell von 30° aufwärts; denn 100 Th. Wasser lösen bei 6° — 25,6 bei 37° — 41,0 und bei 48° — 58,8 Th. essigsaures Natron auf. Es schmeckt bitter, etwas salzig stechend, jedoch nicht widrig. In der Hitze schmilzt es anfangs in seinem Krystallwasser, dann geräth es in den feurigen Fluß, und wenn die Temperatur noch höher gesteigert wird, so erfolgt Zersetzung, wo-

bei dann Kohle, kohlensaures Natron und Brenzeffiggeiß erzeugt. Dieses Salz besteht aus:

1 Mt. Essigsäure . . .	=	643.52	oder 62,20	} 100
1 Mt. Natron . . .	=	390,92	37,80	
wasserfreies essigf. Natron	=	1034,44	60,51	} 100
12 Mt. Wasser . . .	=	674,88	29,49	
Kryst. essigf. Natron . . .	=	1709,35		

Das geschmolzene essigsaure Natron nannten die mineralische geblätterte Weinsteinerde, im Gegensatz zur vegetabilischen oder dem essigsauren. Man wendet das essigsaure Natron, wie oben bereits erwähnt worden, zur Bereitung der krystallisirten Essig an, und wir werden weiter unten sehen, daß es in den essigfabriken im Großen gewonnen wird, um daraus reines Holzeffig darzustellen. Das noch nicht gereinigte kohlensaure Natron kann auch zur Bereitung des Natriumessigs nützt werden.

3002. Essigsaurer Baryt. Dieses Salz wird Schwefelbaryum und Essigsäure bereitet. Es schmeckt scharf und löst sich fast in einem gleichen Gewichte kochenden Wassers auf; im kalten Wasser ist es wenig löslich. In 100 Th. kaltem Alkohol löst sich ungefähr 1 2 im kochenden aber 1 ½ Th. davon auf.

Läßt man ihn krystallisiren bei einer Temperatur noch unter 15° ist, so hält er nach Mitscherlich so viel Wasser zurück, daß dessen Sauerstoff sich zu dem Sauerstoffgehalt der Basis, wie 3 : 1 verhält. Die Krystalle gleichen dem essigsauren Blei und verwittern. Krystallisirt das Salz aber bei wenigsten 15° oder in noch höherer Temperatur, so bildet es Säulen, welche an der Luft verwittern, ihre Form einzubüßen, und deren Krystallwasser genau so viel Sauerstoff enthält, als die Basis; es besteht sonach aus: Essigsäure, 1 Mt. Baryterde und 2 Mt. Wasser.

Unterwirft man den wasserhaltigen essigsauren Baryt der Destillation, so erhält man:

Kohlensauren Baryt . . .	72,2
Kohle	1,2
Aceton	18,3
Wasser	6,6
Kohlenstoffhaltiges Gas . . .	1,7
	<hr/> 100,0

Es läßt sich hier annehmen, daß, wenn das Aceton keine Veränderung in der Hitze erlitte, bloß eine Umlagerung des essigsauren Salzes in Aceton und kohlensauren Baryt stattfände. Der essigsaure Baryt zerfällt sich, ehe die Hitze bis zur Rothglut gesteigert wird.

Essigsaurer Strontian. Er ist im Wasser leicht löslich. Bei 15° krystallisiert, enthält dieses Salz in seinem Krystallwasser gerade noch einmal so viel Sauerstoff, als in seinem Mutterwasser. Krystallisiert es aus kälteren Auflösungen, so ist der Sauerstoffgehalt seines Krystallwassers viermal größer als der seiner Basis.

Essigsaurer Kalk. Er krystallisiert in prismatischen unglänzenden Nadeln, welche in der Wärme verwitern, indem sie ihr Krystallwasser verlieren. Er löst sich sowohl in Wasser als im Alkohol auf, und besteht aus

1 At. Essigsäure	=	643,52	oder	64,37
1 At. Kalk	=	356,03		35,64
		<hr/>		<hr/>
		999,55		100,0

3003. Essigsaure Magnesia. Sie ist bitter, wenig krystallisirbar, löslich im Wasser und Alkohol und zerfällt sehr leicht.

Essigsaure Thonerde. Dieses Salz ist seiner Eigenschaften wegen besonders geschätzt, und angewendet in Kattundruckereien. Es krystallisiert nicht, ist leicht löslich, zieht Wasser stark an und hat einen stark zusammenziehenden Geschmack. Schon in mäßiger Hitze zerfällt es, die Säure geht fort. Wenn es rein ist, trübt sich seine Lösung in der Hitze nicht; enthält sie aber Alaun, schwefelwässres Kali, Natron, Magnesia oder Ammoniak salpetersaures Kali, oder wohl auch Kochsalz, so wird durch Erhitzen ein Niederschlag bewirkt, der sich aber beim Erkalten in Flüssigkeit wieder auflöst.

Die essigsaure Thonerde ist das gewöhnlichste Beizmittel in den Kattundruckereien. Da sie im Wasser sehr leicht auflöslich ist, so kann man sie in sehr konzentrirten Lösungen hierzu anwenden, und da sie deliquescent, so trocknet sie beim Trocknen in Breiform auf dem Zeuge, und ist sonach auf die Stoffe nicht nachtheilig durch Krystallisation. Da sie endlich noch ihre Säure sehr leicht verliert

so giebt sie dem Zeuge, auf welches sie appliziert wird Thonerde oder ein basisches Thonerdesalz ab, wodurch jene dann zur Fixirung der Farbstoffe geeignet wird.

Die in der Färberei angewendete essigsaure Thonerde bereitet man, indem man Alaun durch essigsaures Blei bei der Kälte zersetzt. Es fällt schwefelsaures Blei nieder, während in der Flüssigkeit essigsaure Thonerde und essigsaures oder schwefelsaures Salz der andern Basis vom Alaun aufgelöst bleibt, je nach der angewendeten Menge essigsaures Blei's. Die so erhaltene essigsaure Thonerde ist sonach nicht rein, allein das damit gemengte Salz wirkt nicht schädlich auf die zu fixirenden Farben ein. Bevor man die essigsaure Thonerde auf das Zeug appliziert, muß sie mit Gummi, Stärk oder selbst mit Pfeifenthon verdicke werden.

Man hat das essigsaure Blei durch den essigsauren Kalk zu ersetzen gesucht, der niedriger im Preise steht; allein dieses Ersatzmittel eignet sich nicht für alle Fälle gleich gut, denn viele Farben leiden dadurch, indem es sehr schwierig ist, die daraus gewonnene essigsaure Thonerde frei von Gyps zu erhalten, der in der Färberei oft sehr nachtheilig wirkt. Die essigsaure Thonerde besteht aus:

3 At. Essigsäure	=	1930,56	oder	75,025
1 At. Thonerde	=	642,33		24,975
1 At. essigf. Thonerde		2572,89		100,00

5004. Essigsaures Mangan. Man wendet auch als Weißmittel beim Rattendruck an, besonders ab wenn Manganoryd darauf gebracht werden soll. Man bereitet die essigsauren Mangansalze, indem man essigsauren Kalk und schwefelsaures Mangan zusammenbringt, welches letztere Salz bei der Chlorbereitung als Nebenprodukt erhalten wird. Sättigt man es zuvor mit Kreide, so wird daraus alles Eisenoryd niedergeschlagen.

Das essigsaure Manganorydul ist im Wasser und in Alkohol auflöslich und krystallisirt in amethystfarbigen Tafeln, welche an der Luft sich nicht verändern. Das essigsaure Manganoryd dagegen ist sehr unbeständig, und im Wasser leicht löslich; man wendet es in der Färberei an, und erzeugt damit eine braunrothe Farbe.

Außerdem hatte Pelletier der Vater, ein sehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatsache festzustellen, welche P. Boullay niemals bei seinen, in meinem Laboratorium ausgeführten Versuchen wieder beobachten konnte, obwohl er im Großen und mit allen verschiedenen Säurevarietäten operirte, welche er sich entweder selbst bereitete oder sich zu verschaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeist über Kalkbleistück destillirte, so überließ er den sehr wenig gefärbten Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Er erhielt so vierseitige prismatische Krystalle mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden; einige davon waren vierseitige rechteckige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieses Produkt besaß einen eigenthümlichen sauren Geschmack, röthete Lackmus, blähte sich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabilische Substanz, indem sie eine schwammige, leichte voluminöse Kohle hinterließ. Mit äzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, mit welchem letzteren es aufbraust, bildete es ein neutrales, in Nadeln krystallisirbares Salz, welches sehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es sich auf gleiche Weise, und mit Kalk gab es ein lösliches in feideuglänzenden Büscheln anschließendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Essig gab, wenn er allein abgedunstet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieses Produkt wieder darzustellen suchen, und dann wird sich leicht ermitteln lassen, ob dessen Erzeugung mehr der Beschaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeschrieben werden muß.

Wenn das oben Gesagte jungen Chemikern beweist, daß ungeachtet der wichtigen Untersuchungen, die bereits mit der Essigsäure angestellt worden, dennoch die Körper genauer studirt werden müssen, welche deren Eigenschaften modifiziren, und wenn ich im Stande bin, sie hierdurch aufzumuntern, diesen Gegenstand noch weiter aufzuklären, so ist meine Absicht erfüllt.

3000. Essigsaure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate sind alle leicht löslich im Wasser mit Aus-

nahme des essigsauren Molybdäns und Wolframs, die darin gänzlich unlöslich und des Silber- und Quecksilberoxydsalzes, die sich nur in sehr kleinen Quantitäten darin auflösen. Mehrere Acetate sind zerfließlich. Um die in Salzen enthaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, muß man sie mittelst Schwefelsäure daraus scheiden, dann abdestilliren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der zu ihrer Sättigung erforderlichen Basismenge zu schätzen suchen. Man wendet dazu gewöhnlich kohlensaures Natron oder auch kohlensauren Kalk oder Magnesia an, die man nach und nach in die Säure giebt. Hat man dieselbe mit Kalk gesättigt, so füllt man diesen wieder durch oxalsaures Ammoniak, wäscht den oxalsauren Kalk wohl aus und glüht ihn, wodurch er in Aetzkalk verwandelt wird. Diesen versetzt man wieder mit überschüssiger Schwefelsäure, glüht dann aufs Neue und bestimmt dann den Rückstand als schwefelsauren Kalk.

Die neutralen essigsauren Salze enthalten in ihrer Basis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhandenen Sauerstoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des sauren essigsauren Ammoniaks kein anderes saures Acetat; dagegen giebt es verschiedene basische Salze. Die essigsauren Salze zersetzen sich im Feuer und liefern Produkte, welche nach den Graden der Verwandtschaft, welche die Säure mit den Basen vereinigt, sehr verschieden ausfallen können. Erhitzt man die Acetate der ersten Abtheilung, so ist zu ihrer gänzlichen Zerstörung eine hohe Temperatur nöthig; die Säure wird in diesem Falle gänzlich zersetzt, und das Alkali bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nicht so stark war, daß auch dieses ihr nicht mehr widerstehen konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehend, in diesem Falle immer ein kohlensaures Salz gebildet. Außer diesem Rückstand erhält man Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Kohlenwasserstoff, Wasser und Spuren von einem theerartigen Del und endlich ein Hauptprodukt, nämlich Aceton, welches man früher Brenzessiggeist nannte.

Die Essigsäure wird unter Mitwirkung der Wärme von den zweiten Abtheilung leicht und fast unverän-

ist abgeschieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Destillation Essigsäure und Brenzessiggeist. Der Rückstand besteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder dessen Oxyd, wenn dieses schwer re-
 tizierbar ist. So hinterlassen z. B. das essigsaure Kupfer, Blei und Nidel, nach ihrer Zersetzung, einen metallischen Rück-
 stand, während das essigsaure Eisenoxydul ein schwarzes, das Mangansalz ein braunes und das Zinksalz ein weißes Oxyd
 zurück läßt.

Endlich verwandeln sich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Essigsäure und Kohlensäure. Diejenigen essigsauren Salze, welche im Feuer in Glas kommen, krystallisiren beim Erkalten in schup-
 pigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und per-
 motherartigem Glanze oft das essigsaure Salz sogleich zu er-
 kennen ist.

Manche verdünnte Auflösungen von Acetaten erleiden zu-
 weilen eine freiwillige Zersetzung. Diese Erscheinung zeigt sich
 zuweilen bei den Acetaten der ersten Abtheilung; die Base geht
 dann allmählig in ein kohlensaures Salz über, während sich
 die Flüssigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient
 diese Erscheinung näher untersucht zu werden.

Die essigsauren Salze werden leicht erkannt aus dem Es-
 siggeruch, der sich aus ihnen entbindet, wenn sie mit Schwefel-
 säure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und
 perlmutterglänzenden Niederschlägen, die sie mit salpetersau-
 rem Quecksilberoxydul oder Silbernitrat geben. Außer diesen
 Eigenschaften ist noch für die Essigsäure charakteristisch, daß
 sie mit fast allen Basen auflösliche Salze giebt, und sich
 unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Essigsaures Kali. Will man dieses Salz
 mit einem Male sogleich weiß erhalten, so müssen die dazu ver-
 wendeten Stoffe ganz rein seyn. Nimmt man destillirten Essig
 und künstliche Pottasche, so muß diese ganz weiß seyn, und
 während des Abdampfens muß die Flüssigkeit stets Säure-
 überschuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, so kann auch
 das Minimum einer organischen Substanz, welche selbst der
 destillirte Essig immer noch enthält, sich unter Einwirkung

früher brauchte man sehr viel zur Bereitung des Essigs, seitdem man aber das Verfahren entdeckte, aus essig reine krystallisirte Essigsäure darzustellen, wird der Verbrauch desselben immer geringer. Unterwirft man der trocknen Destillation, so verliert es zuerst sein Wasser, dann geht Essigsäure, mit Brenzeffiggeist über; zugleich erzeugt sich auch, wie oben erwähnt, essigsaures Kupferorydul, welches sich in schneecartigen Krystallen sublimirt. Es entbinden sich ferner Säure und brennbare Gase, während zuletzt ein Rückstand mit etwas Kohle gemengt, bleibt. Dieses Kupferorydul so fein zertheilt, daß es gleich Zunder brennt, wenn anzündet, ja es ist dieser Rückstand sogar pyrophorisch, er einer etwas höhern Temperatur ausgesetzt wird.

Erhitzt man das essigsaure Kupfer an der Luft, zündet es sich und brennt mit schöner grüner Flamme. Man zu einer wäßrigen Auflösung dieses Salzes Zugelassen, läßt sie damit kochen, so fällt ein rothes krystallinisches Pulver zu Boden, das aus kleinen nur mikroskopisch sichtbaren Octaedern besteht und reines Kupferorydul ist. Die Flüssigkeit ist blaulich grün gefärbt und wird durch Erhitzen nicht weiter verändert, denn das Kupfer scheint eine andere Verbindung eingegangen zu haben, die einer Untersuchung wohl werth wäre.

Früher kannten nur die Holländer allein das Verfahren, neutrales essigsaures Kupfer zu fabriciren, und um die Kunst desto geheimner zu halten, nannten sie dieses Destillirten Grünspan, welchen Namen es jetzt im Handel führt.

In späterer Zeit lieferte Montpellier fast alles Grünspan, sowohl für Frankreich, als auch für das Ausland. Man fabricirte es aus dem gewöhnlichen nicht krystallisirten Grünspan oder basisch essigsaurem Kupfer mit Essig, indem man 1 Theil vom erstern, wenn er frisch getrocknet ist, mit 2 Th. gutem destillirtem Essig erhitzt; dabei man von Zeit zu Zeit mit einem hölzernen Spatel um, und die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkler wird, so man sie ruhig absetzen und dekantirt dann. Auf den

Man gießt man frischen Essig, und wenn sich dieser nun weniger als der erste färbt, so fügt man noch etwas Grünspan dazu. Die ausgezogenen Rückstände bestehen aus schwach oxydirtem Kupfer. Man breitet sie in höchstens drei Zoll dicken Schichten auf Brettern in dem Fabrikgebäude aus, befeuchtet sie von Zeit zu Zeit mit Essig, und erneuert durch Umrühren deren Oberfläche, die sich nach und nach mit Grünspan beschlägt, den man gerade wie den ersten behandelt. Die gewonnene Auflösung dampft man nun ab bis zum Erscheinen des Salzhäutchen und läßt in Gefäßen krystallisiren, in welche man Holzstäbe einsenkt, die an einem Ende in vier Theile gespalten sind, um welche sich die Krystalle herum gruppiren.

Das neutrale essigsäure Kupferoxyd besteht aus:

1 At. Essigsäure	. = 643,52	oder 56,48	} 100
1 At. Kupferoxyd	. = 495,60	43,52	
	1139,12	90,01	} 100
2 At. Wasser	. = 112,48	8,99	
	1251,60		

Die Destillation des neutralen essigsäuren Kupfers liefert sehr merkwürdige Produkte, die einige Verschiedenheit darbieten, je nachdem die Zersetzung langsam oder schnell bewirkt wird. Geschieht die Destillation langsam im Sandbad, so erhält man viel essigsäures Kupferoxydul, welches sich als weiße fein krystallinische Masse, sowohl rings am Rückstande herum, so wie oben und im Halse der Retorte sublimirt. Man überzeugt sich leicht von der Natur dieses Sublimats, wenn man ihn mit Wasser übergießt, denn er liefert dann fein zertheiltes Kupfer und eine blaue Auflösung von essigsäurem Kupferoxyd.

Während nun dieses Kupferoxydulsalz gebildet wird, erleidet die übrige Masse Veränderungen, die leicht voraus zu sehen sind. Das Kupfer reducirt sich auf Kosten der Essigsäure und es entbinden sich einige brennbare Gase und Kohlensäure. Ein Antheil Essigsäure geht unverändert über und ein anderer Antheil verwandelt sich in Aceton, besonders gegen Ende der Destillation. Aber hat beim Destilliren des neutralen essigsäuren Kupfers im Sandbad erhalten:

Feines mit Kohle gemengtes metallisches Kupfer	31,2
Essigsaures Kupferorydul	8,8
Flüssiges Produkt bestehend aus Essigsäure u. Aceton	48,2
Gas oder Verlust	11,8
Destillirtes Acetat	100,0

Das liquide Produkt, welches sich in der Vorlage sammelt, besteht aus Essigsäure, Wasser, Aceton und essigsaurem Kupferorydul; gewöhnlich ist es noch mit etwas zertheiltem Kupfer gemengt. Die beiden letzten Substanzen rühren vom sublimirten essigsauren Kupferorydul her, welches sich wieder zersetzte, indem es sich in der im Halse des destillirten Essigsäure auflöste. Uebrigens wäre auch noch anzumitteln, ob bei der Bildung des essigsauren Kupferoryduls nicht auch noch irgend eine flüchtige Säure erzeugt würde.

Wird die Retorte auf freiem Feuer und zwar sehr erhitzt, so erhält man weniger essigsaures Kupferorydul.

Die Hrn. Derosne haben folgende Resultate erhalten, als sie 20 Kilogr. Grünspan über freiem Feuer destillirten und zu dieser Operation zwei Tage gebrauchten:

Rückstand aus Kupfer mit etwas Kohle bestehend	34,5
Liquides Produkt	49,0
Gasförmige Produkte oder Verlust	16,5
	100,0

Das liquide Produkt wurde in vier Abtheilungen, und nach gesondert aufgefangen, die sich in ihrem Verhalten sehr verschieden zeigten.

Der erste Antheil war blaulich gefärbt, roch schwach sauer und moosig	13,5
Der zweite roch stärker und war dunkler	15,1
Der dritte roch dunklere hatte einen starksauren und etwas brennlichen Geruch	19,1
Der vierte war nur schwach sauer, roch stark brennlich und hatte eine gelbe Farbe	1,3
	49,0

Es geht aus diesen Details hervor, daß bei der Destillation des wasserhaltigen essigsauren Kupfers, das Wasser

erst sich entbindet; daß hierauf das am meisten saure Product mit den aus der Zersetzung des sich verflüchtigenden Drydulacetats resultirenden Produkten erscheint; und daß zuletzt sich Aceton als Hauptprodukt bildet.

Um das also erhaltene liquide Product zu reinigen, muß man es destilliren, es bleibt das färbende essigsaure Kupfer im Rückstand; das Aceton, das Wasser und die Essigsäure entbinden sich in der hier bezeichneten Ordnung. Es würde übrigens sehr schwierig seyn, durch die bloße Destillation allein, alles Aceton davon zu scheiden, obschon die ersten Producte sehr viel davon enthalten.

Durch diese Destillation erhält man unreine Säure, welche im Handel als Radikaleffig vorkommt, und wovon jetzt nur wenig noch bereitet wird.

Gemeiner Grünspan. Vom künstlichen Grünspan kennt man zwei verschiedene Abänderungen: bald ist er hellblau und besteht aus zwei Drittel essigsaurem Kupferoxyd, bald ist er grünlich, und in diesem Falle besteht er dann gewöhnlich aus halb essigsaurem Kupfer. Dieses letztere Salz hat ein minder krystallinisches Ansehen, beide aber sind wasserhaltig. Außer diesen giebt es noch eine andere Sorte Grünspan, die man nicht mit dem basisch essigsauren Kupfer verwechseln darf; es ist dieß nämlich der grüne Körper, der sich durch Einwirkung der feuchten Luft auf Kupfer- oder Messinggefäße bildet, wenn diese nicht immer sorgfältig gereinigt werden. Dieser Grünspan aber ist basisch kohlensaures Kupfer.

In Montpellier existiren mehrere Fabriken, welche die Weintrester zur Erzeugung des Grünspans anwenden. Man läßt diese Trester zuerst gähren, und zwar so lange, bis sich Essig bildet, schichtet sie dann auf einem steinernen Boden zu ebener Erde mit Kupferblech übereinander, welches zuvor mit einer wäßrigen Grünspanauflösung angefeuchtet worden. Eine Tresterschicht bedeckt zuletzt das Ganze. Nach Verlauf von ungefähr vierzehn Tagen findet man, daß die Kupferbleche sich mit einer großen Menge essigsauren Kupfers überzogen haben; man nimmt nun die Schichten auseinander,

befeuchtet die Bleche mit Wasser, und setzt sie vier Wochen lang der Luft aus. Das essigsaure Kupfersalz absorbiert das Wasser und indem es sich mit dem neuentstehenden Kupferoxyd verbindet, entsteht ein basisches Salz, welches sich als faserige seidenglänzende Masse darstellt. Man kratzt nun das Kupfersalz von den Blechen ab, und schichtet diese dann an die Neue mit Weintrestern, wodurch sie sich endlich nach und nach ganz in basisches Kupferacetat verwandeln.

Den noch feuchten Grünspan packt man in ledernen Säcke und preßt diese in viereckige Formen, so daß sie dann als große Würfel in den Handel gebracht werden können.

In Grenoble begießt man das Kupfer mit Essig und in Schweden schichtet man das Blech mit Tuchlappen übereinander, die zuvor in Essig getaucht worden; man erhält auf diese Weise ebenfalls basisch essigsaures Kupfer.

Da der Essig das Kupfer so äußerst leicht unter Wirkung der Luft angreift, so kann dieß oft in der Küche, wo häufig kupferne Gefäße angewendet werden, sehr nachtheilige und selbst gefährliche Folgen haben. Die Essigsäure kann, so lange sie in kupfernen Gefäßen kocht, nichts davon auflösen; aber sobald sie kalt geworden, kann sie Sauerstoff aus der Luft absorbiren, und in diesem Falle ist die Bildung von essigsaurem Kupfer möglich, weshalb dann auch die Speisen, welche man in denselben stehen läßt mit diesen giftigen Salzen verunreinigt werden *).

*) Der Grünspan wird theils als Farbe zum Malen in Oel und zum Lacken angewendet; theils in der Färberei, beim Rattendruck und als Arzneimittel gebraucht. Seit einigen Jahren werden besonders große Quantitäten zur Fabrication des Schweinfurter Grüns verwendet.

Bereitung des Schweinfurter Grüns. Diese äußerst schöne grüne Farbe wurde 1814 von den Herren Ruß und Sattler in Schweinfurt zuerst bereitet und ist nun eine der beliebtesten und im Handel am meisten verbreiteten Farben, obschon sie ihrer giftigen Eigenschaften wegen diesen Vorzug nicht verdient. Liebig, Braconnot, Grenzbürg und Ehrmann untersuchten theils diese Farben analytisch, da ihre Bereitung von den Fabrikanten lange geheim gehalten wurde, theils gaben sie Vorschriften zur Darstellung derselben. Nach Ehrmann (Erdm. Schw. u. Seidels J. f. pract. Ch. Bd. II. S. 10) ist dieselbe zusammengesetzt in 100 Th. aus Kupferoxyd 31,6, arsenichter Grün 58,6 und Essigsäure 10,2. — Nach Grenzbürg bereitet man diese Farbe

Zweit-Drittel essigsäures Kupferoxyd. Das basische Salz ist selbst in gewöhnlichem Weingeist nicht löslich. Das Wasser aber löst dasselbe auf und die Auflösung setzt wieder ein basisches Salz ab, wenn man sie erhitzt. Das zweit Drittel Kupferoxydacetat krystallisirt nur unregelmäßig. Bei 100°C verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes und färbt sich etwas mehr grün. Man bewirkt dieses Salz, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von neutralem essigsäurem Kupfer Ammoniak in kleinen Portionen so lange zugießt, bis endlich der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das basische Salz setzt sich dann aus der Auflösung beim Erkalten nieder. Man preßt es hierauf zwischen Papier und wäscht es mit wäßrigem Weingeist aus. Giebt man zur Auflösung ebenfalls Weingeist, so fällt noch ein neues Quantum Salz daraus nieder. Dasselbe basische Salz erhält man auch in Form einer blauen nicht krystallinischen Masse, wenn man künstlichen Grünspan mit Wasser behandelt und die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei es anfangs niederfällt. Dieses essigsäure Salz enthält:

gendermaßen: man rührt 10–11 Th. zerstoßenen Grünspan (basisch essigsäures Kupfer) mit Wasser von $40-50^{\circ}\text{C}$ zu einem Brei an und schlägt diesen durch ein nicht gar feines Haarsieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünspan von Grenoble ist vorzuziehen, weil dieser nicht wie der von Montpellier Traubenkerne enthält, die zerstoßen das Grün mit vielen schwarzen Punkten verunreinigen. Traubenkerne enthaltender Grünspan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerstoßen, sondern nur in außerordentlich großen Stücken mit dem Messer zerbrechen. — Ferner wird nun eine Auflösung von 8 Th. arsenichter Säure in 100 Th. siedendheißem Wasser bereitet. Der kochendheißen Arsenik-Auflösung wird nun der noch lauwarme Grünspanbrei zugegeben, und beständig umgerührt. Das Eintragen des Grünspanns und die Bildung des Grün geschieht schnell, und ist das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je schneller die Farbe sich bildet, desto schöner fällt sie aus; sie setzt sich auf den Boden des Gefäßes ab, und ist dann immer krystallinisch. Die über dem grünen Niederschlag stehende Flüssigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überschüssiger Essigsäure — eignet sich am besten als Auflösungsmittel für neue Quantitäten arsenichter Säure, indem man mit also bereiteten Auflösungen die schönsten Farbtöne erhält.

H. u. E.

2 Mt. Essigsäure	= 1287,04	oder 46,39	} 100
3 Mt. Kupferoxyd	= 1486,80	53,61	
<hr/>				
wasserfreies Salz	= 2773,84	80,43	} 100
12 Mt. Wasser	= 674,90	19,57	
<hr/>				
krystallisiertes Salz	= 3448,74		

Die bis 100° erhitzten Metalle enthalten :

Wasserfreies zwei Drittel essigf. Salz	= 2773,84	oder 89,16
6 Mt. Wasser	= 337,45	10,84

Zwei Drittel Acetat bei 100° getrocknet = 3111,29 100,00

Das halbeffigsaure Kupfer besteht aus :

1 Mt. Essigsäure	= 643,2	oder 27,85
2 Mt. Kupferoxyd	= 991,2	42,92
1 Mt. Wasser	= 674,9	29,22
<hr/>		
	2309,3	100,00

Dieses Salz krystallisiert in blauen zarten Blättchen. Vom Wasser wird es in ein mehr basisches unlösliches Salz so wie in neutrales und zwei Drittel-Acetat zerlegt, welche beide sich auflösen. Die Auflösung enthält dann vom Neutralsalz $\frac{1}{3}$ und vom basischen Salz $\frac{2}{3}$. Schon eine Temperatur von 60° kann das halb essigsaure Kupfer zerstören. Es entbinden sich dann 24,5 Proz. Wasser und es bleibt eine grüne, aus neutralem und drittel essigsaurem Kupferoxyd bestehende Masse zurück, die noch Krystallwasser enthält, und in der die Säure unter beide Salze gleich vertheilt ist.

Drittel-essigsaures Kupfer. Es ist im Wasser unlöslich und scheint die beständigste unter den Verbindungen zu seyn, welche die Essigsäure mit dem Kupferoxyd eingeht. Durch anhaltendes Auswaschen mit kochendheißem Wasser verwandelt es sich jedoch in ein noch mehr basisch und in ein auflösliches Salz. Es entsteht, wenn man den gemeinen Grünspan mit Wasser behandelt; wenn man ferner das zwei dritteleffigsaure Kupfer mit Kupferoxydhydrat macerirt, und wenn man endlich in eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer so viel Ammoniak gießt, daß d

entstehende Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird. Dieser besteht dann aus:

1 Mt. Essigsäure . . .	=	643,52	oder	27,98
3 Mt. Kupferoxyd . . .	=	1486,80		64,67
3 Mt. Wasser . . .	=	168,52		7,35
		2298,84		100,00

Es existirt endlich noch ein höchst basisches essigsaures Kupferoxyd, welches zusammengesetzt ist aus:

1 Mt. Essigsäure . . .	=	643,52	oder	2,49
48 Mt. Kupferoxyd . . .	=	23788,80		92,27
24 Mt. Wasser . . .	=	1349,80		5,24
		25782,12		100,00

Es fällt aus einer verdünnten Auflösung des Neutralsalzes, oder noch leichter aus der Solution des zwei Drittel essigsauren Kupfers nieder, wenn man diese erhitzt. Wenn die letztere sehr verdünnt ist, so reicht schon eine Temperatur von 20 bis 30° zur Zersetzung des aufgelösten Salzes hin. Der Niederschlag ist so dunkelfarbig, daß er schwarz erscheint, wenn er auf dem Filter vereinigt worden. An der Luft brennt er mit leichter Detonation unter Funkensprühen. Das Wasser kann, nach lange fortgesetztem Auswaschen, es zersetzen in ein sehr saures Salz, welches aufgelöst bleibt, und in äußerst fein zertheiltes Kupferoxyd, das leicht durch die Filter geht.

Der im Wasser aufgelöste Zucker kann die basisch-essigsauren Kupfersalze auflösen: 48 Th. Zucker bewirken die Auflösung von 1 Th. Grünspan. Die erhaltene Flüssigkeit ist grün und widersteht der Einwirkung des Ammoniaks, des Schwefelwasserstoffs, so wie des gelben blausauren Kalis.

3007. Essigsaures Blei. Das Bleioxyd verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Essigsäure. Das neutrale Salz ist als Bleizucker bekannt, und in der That hat es in seinem Geschmacke und äußern Ansehen Ähnlichkeit mit dem Zucker. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, die durch zwei Flächen zugespitzt sind. Die Krystalle verwittern an der Luft und sind im Wasser und

Alkohol auflöslich; die wässrigen Auflösungen besitzen kaum einen höhern Siedepunkt als das Wasser. Bei $57,5^{\circ}$ fängt dieses Salz an in seinem Krystallwasser zu schmelzen und bei 100° kocht es, verliert seinen Wassergehalt und erstarrt dann endlich als wasserfreies Salz zu einer blättrigen Masse. Erhitzt man diese noch stärker, etwa bis 280° , so kommt das Salz wiederum vollkommen in Fluß; es entbinden sich dann essigsäure Dämpfe und etwas Brenzessiggeist. Läßt man nun den Rückstand erkalten, so hat man dritteleffigsaures Blei, als blättrige krystallinische Masse. Erhitzt man noch länger und noch stärker, so erhält man noch Brenzessiggeist und Kohlensäure. Der Rückstand ist dann sehr fein zertheiltes und leicht verbrennbares Blei.

Die essigsäure Bleiauflösung wird durch Kohlensäure zersetzt. Es fällt dann etwas kohlen-saures Blei nieder, während ein wenig Essigsäure frei wird, die das übrige Bleisalz gegen die weitere Einwirkung der Kohlensäure schützt. Selbst die geringe Menge der in der Luft befindlichen Kohlensäure kann auf das verwittete essigsäure Blei einwirken, so daß ein Antheil Essigsäure weggeht. Das neutrale Salz besteht aus:

1 At. Bleiorpd . . .	=	1395,0	oder	68,5	} 100
1 At. Essigsäure . . .	=	643,5		31,5	
		=	2038,5	85,8	} 100
6 At. Wasser . . .	=	337,5		14,2	
		<u>2376,0</u>			

Man bereitet den Bleizucker, indem man Bleiglätte in Essigsäure auflöst, oder in dem man diese unter dem Zutritt der Luft auf metallisches Blei einwirken läßt. Die erste Bereitungsart, welche in den meisten Fällen die vortheilhafteste ist, wird auf folgende Weise ausgeführt. Man mengt Essigsäure, die man durch Destillation des Holzes gewinnt und welche rein von brenzlich-öligen Substanzen seyn und wenigstens 8° auf dem Aräometer zeigen muß, mit soviel Bleiglätte als zu deren Sättigung erforderlich ist. Die Auflösung geschieht rasch, unter starker Wärmeentwicklung. Man sucht diese höhere Temperatur der Salzmasse zu unterhal-

Zwei-Drittel essigsaures Kupferoxyd. Dieses basische Salz ist selbst in gewöhnlichem Weingeist nicht löslich. Das Wasser aber löst dasselbe auf und die Auflösung setzt wieder ein basisches Salz ab, wenn man sie erhitzt. Das zwei Drittel Kupferoxydacetat krystallisiert nur unregelmäßig. Bei 100°C verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes und färbt sich etwas mehr grün. Man benutzt dieses Salz, wenn man zu einer concentrirten kochenden Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer Ammoniak in kleinen Portionen so lange zugießt, bis endlich der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das basische Salz setzt sich dann aus der Auflösung beim Erkalten nieder. Man preßt es hierauf zwischen Papier und wäscht es mit wäßrigem Weingeist aus. Giebt man zur Auflösung ebenfalls Weingeist, so fällt noch ein neues Quantum Salz heraus nieder. Dasselbe basische Salz erhält man auch in Form einer blauen nicht krystallinischen Masse, wenn man blauen Grünspan mit Wasser behandelt und die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei es in Flocken niederfällt. Dieses essigsaure Salz enthält:

gendermaßen: man rührt 10–11 Th. zerstoßenen Grünspan (basisch essigsaures Kupfer) mit Wasser von $40-50^{\circ}\text{C}$ zu einem Brei an und schlägt diesen durch ein nicht gar feines Haarsieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünspan von Grenoble ist vorzuziehen, weil dieser nicht wie der von Montpellier Traubenterne enthält, die zerstoßen das Grün mit vielen schwarzen Pünktchen verunreinigen. Traubenterne enthaltender Grünspan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerstoßen, sondern nur in ausgroßen Stücken mit dem Messer zerschlagen. — Ferner wird nun eine Auflösung von 8 Th. arsenichter Säure in 100 Th. kochendheißem Wasser bereitet. Der kochendheißen Arsenik-Auflösung wird nun der noch lauwarme Grünspanbrei zugegeben, und beständig umgerührt. Das Eintragen des Grünspanns und die Bildung des Grüns geschieht schnell, und ist das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je schneller die Farbe sich bildet, desto schöner fällt sie aus; sie setzt sich auf den Boden des Kessels ab, und ist dann immer krystallinisch. Die über dem grünen Niederschlag stehende Flüssigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überschüssiger Essigsäure — eignet sich am besten als Auflösungsmittel für neue Quantitäten arsenichter Säure, indem man mit also bereiteten Auflösungen die schönsten Farben nuances erhält.

H. u. E.

als diese, leichter vom Essig angegriffen werden. Das B wird zu dem Ende in einem eisernen Kessel geschmolzen und dann mit einem Löffel in ein ovales kupfernes Gefäß geschöpft, in welchem man es durch schnelles Umdrehen dünn ausbreitet, daß die Bleiplatte nur ungefähr einen Millimeter dick wird. Diese Platten werden dann zerhackt, und die Stücke in Schüsseln vertheilt. In jede Schüssel kommt ungefähr 2—3 Kilogr. Blei und 1 Kilogr. destillirter Essig. Diejenige Oberfläche des Metalls, die nicht ganz eingetaucht ist, überzieht sich mit einer Oxiddecke. Man muß nun die außen befindlichen Plattentheile zwei- bis dreimal täglich den Essig tauchen, die andern, welche bisher in der Flüssigkeit steckten, dagegen entblößen. Sobald die Platten so dünn geworden, giebt man neue hinzu. Der mit dem B in Berührung stehende Essig nimmt nun eine graue milchige Farbe an, die um so intensiver erscheint, je schwächer dieselbe ist. Es rührt dieselbe von Bleitheilchen her, die ausgeschlämmt bleiben. Die bis auf zwei Drittel concentrirte Flüssigkeit wird nun in verzinneten Kupferkesseln so weit eingedampft, daß sie beim Erkalten krystallisirt. Die metallischen Rückstände werden aufs Neue mit Essig in Berührung gebracht. Dieser löst das Blei um so rascher auf, je concentrirter er ist. Man erhält auf diese Weise ein durchaus kupferfreies essigsaures Blei.

Drittel essigsaures Blei. Dieses basische Salz entsteht äußerst leicht, wenn man das neutrale essigsaure Salz mit Massicot digerirt. Man nimmt auf 10 Theile des Neutralsalzes 15 Th. Glätte *), wovon nach der Auflösung ungefähr 4 Th. als Rückstand bleiben. Die filtrirte und abgedampfte Auflösung giebt eine Salzmasse, die aus dem dritteleffigsauren Blei besteht. Es enthält kein Wasser und nimmt nie bestimmte Krystallform an, es wirkt daher auch auf die Krystallisirbarkeit des neutralen Salzes nachtheilig ein, und es muß deshalb seine Gegenwart in der Flüssigkeit, aus der man den Bleizucker krystallisiren läßt, sorgfältig ver-

*) Von reinem Wasser ist hierzu mindestens das 3—4fache Quantum des angewendeten Neutralsalzes erforderlich. M. u. G.

werden. Dieses basische Salz löst sich im Wasser leicht, ist im Alkohol nicht auf, der es vielmehr aus seinen wässrigen concentrirten Auflösungen fällt. Der Weichensyrup wird durch dasselbe grün gefärbt und ebenso blaut es das röthete Lackmuspapier wieder. Die Auflösung desselben löst sich an der Luft und absorbirt daraus die Kohlensäure so leicht als das Kaltwasser; selbst das destillirte Wasser bewirkt vermöge seines geringen Kohlensäuregehalts einen Niederschlag. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes mit Weingeist gemengt, wird in der Medicin unter dem Namen *Goulard'sches Wasser* angewendet. Wird dieses Salz mit Essig bereitet, und die Auflösung hinlänglich concentrirt, so ist sie syrupartig und wird *Bleiertract* genannt. Das drittelessigsaure Blei besteht aus:

1 Mt. Essigsäure . . .	643,5	oder	13,34
3 Mt. Bleioryd . . .	4183,8		86,66
	<hr/>		<hr/>
	4827,3		100,00

Sechstel essigsaures Blei. Fällt man eine Auflösung des drittelessigsauren Blei's durch Ammoniak, so erhält man ein noch mehr basisches Salz als weißes Pulver. Es bildet sich dieses Salz auch, wenn man jene Auflösung mit Bleioryd digerirt. Der süße Geschmack verschwindet und ein rein abstringirender tritt an dessen Stelle; das neue Salz ist besonders in der Kälte sehr wenig in Wasser löslich; eine heiß bereitete und concentrirte Auflösung krystallisirt beim Erkalten, und die krystallisirte Salzmasse enthält etwas Krystallwasser; wird ihm dasselbe entzogen, so färbt es sich röthlich und besteht dann aus

1 Mt. Essigsäure . . .	643,2	oder	7,14
6 Mt. Bleioryd . . .	8367,6		92,86
	<hr/>		<hr/>
	9010,8		100,00

Das neutrale und drittelessigsaure Blei wird vielfach angewendet. Das Neutralsalz in den Kattundruckereien zur Bereitung der essigsauren Thonerde und zuweilen auch in der Medicin. Das basische Salz wird ebenfalls in verschie-

dener Form in der Medizin, besonders aber zur Fabrikation des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze häufige Anwendung bei Analysen, so wie bei der Darstellung vieler organischer Substanzen.

Essigsaures Wismuth. Das Wismuthoxyd löst sich in der Essigsäure auf, ohne jedoch sie sättigen zu können, oder damit ein krystallisirbares Salz zu bilden. Um neutrales essigsaures Wismuth zu erhalten, muß man verdünnte und concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Wismuth und essigsaurem Kali oder Natron mit einander mischen. Das so bereitete essigsaure Wismuth krystallisirt beim Erkalten in feinen Blättchen. Das salpetersaure Wismuth wird nicht mehr durch das Wasser gefällt, wenn man ihm Essigsäure zusetzt.

3008. **Essigsaures Quecksilberoxydul.** Dieses Salz zeichnet sich unter den essigsauren Salzen vorzüglich dadurch aus, daß es in der Kälte sehr wenig löslich und kein Wasser enthält. Es läßt sich daher die Gegenwart von ziemlich kleinen Mengen Essigsäure noch erkennen, wenn man die Auflösung eines Acetates in eine concentrirte Solution von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt, so entsteht ein Niederschlag. Selbst die concentrirte Essigsäure erzeugt eine Fällung in diesem Salze. Dieser Niederschlag ist weiß, glimmerartig, biegsam und fettig anzufühlen. Die Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fischschuppe. Gelinde Wärme schon zersetzt das Quecksilberoxydul-Acetat, liefert Kohlensäure, sehr concentrirte Essigsäure und metallisches Quecksilber. Das Licht schwärzt es. Die Wärme einer Trochsenkammer verändert es schon nach einigen Tagen selbst wenn die Temperatur 40° nicht übersteigt. Diese Zersetzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Quecksilberoxyd zu seyn scheinen. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{50}$ von diesem essigsauren Salze auf. Die Wärme begünstigt diese Auflösung und beim Erkalten krystallisirt dann die Flüssigkeit. Kocht man diese Auflösung, läßt sie Quecksilber fallen, während sich zugleich essigsaures Quecksilberoxyd bildet. Diese Verwandlung hat jedoch ihre Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverändert.

Der kalte Weingeist löst dieses Salz nicht auf, aber er greift es an und entreißt ihm seine Säure. Es besteht das essigsaure Quecksilberoxydul aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. desselben enthalten 80,46 Q. und 19,54 E.

Man bereitet sich dieses Salz stets durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man nämlich das ganz neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in eine Auflösung von essigsaurem Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu sehen hat, daß letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist.

Essigsaures Quecksilberoxyd. Man bereitet es, wenn man 100 Theile rothes Quecksilberoxyd mit 380 Th. reinigtem Holzeßig von 4° Baumé kocht. Nimmt man statt des Oxydes das Quecksilberoxydhydrat, so bildet sich zugleich eine gewisse Menge essigsaures Quecksilberoxydul. Die Flüssigkeit krystallisiert beim Erkalten, wenn sie hinreichend concentrirt worden. Die Krystalle erscheinen, als perlmutterglänzende halbdurchsichtige Blättchen, welche sich leicht pulverisiren lassen und im Wasser sehr löslich sind, in dem diese bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil seines Gewichtes, in der Siedhize aber fast das eigene Gewicht von aufnimmt.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus

1 At. Quecksilberoxyd	= 1365,8	oder	68,12
1 At. Essigsäure	= 643,2	—	31,88
	<hr/>		<hr/>
	2009,0		100,00

Essigsaures Silberoxyd. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem essigsauren Quecksilberoxydul, und kann, wie dieses ebenfalls zur Entsehung der Essigsäure gebraucht werden, denn das Wasser zieht von diesem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel seines Gewichtes auf. Man bereitet daher dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man salpetersaures Silber in essigsaures Natron gießt. Dieses Silbersalz krystallisiert in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche biegsam und den Fischschuppen ähnlich sind.

dener Form in der Medizin, besonders aber zur Fabrication des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze häufige Anwendung bei Analysen, so wie bei der Darstellung vieler organischer Substanzen.

Essigsaures Wismuth. Das Wismuthoryd löst sich in der Essigsäure auf, ohne jedoch sie sättigen zu können, oder damit ein krystallisirbares Salz zu bilden. Um neutrales essigsaures Wismuth zu erhalten, muß man warme und concentrirte Auflösungen von salpetersaurem Wismuth und essigsaurem Kali oder Natron mit einander mischen. Das so bereitete essigsaure Wismuth krystallisirt beim Erkalten in feinen Blättchen. Das salpetersaure Wismuth wird nicht mehr durch das Wasser gefällt, wenn man ihm Essigsäure zusetzt.

3008. **Essigsaures Quecksilberorydul.** Dieses Salz zeichnet sich unter den essigsauren Salzen vorzüglich dadurch aus, daß es in der Kälte sehr wenig löslich ist und kein Wasser enthält. Es läßt sich daher die Gegenwart von ziemlich kleinen Mengen Essigsäure noch erkennen, denn wenn man die Auflösung eines Acetates in eine concentrirte Solution von salpetersaurem Quecksilberorydul giebt, so entsteht ein Niederschlag. Selbst die concentrirte Essigsäure erzeugt eine Fällung in diesem Salze. Dieser Niederschlag ist weiß, glimmerartig, biegsam und fettig anzufühlen. Die Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fischschuppen. Gelinde Wärme schon zersetzt das Quecksilberorydul-Acetat, liefert Kohlensäure, sehr concentrirte Essigsäure und metallisches Quecksilber. Das Licht schwärzt es. Die Wärme einer Trockenkammer verändert es schon nach einigen Tagen, selbst wenn die Temperatur 40° nicht übersteigt. Diese Zersetzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Quecksilberoryd zu seyn scheinen. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{500}$ von diesem essigsauren Salze auf. Die Wärme begünstigt diese Auflösung und beim Erkalten krystallisirt dann die Flüssigkeit. Kocht man diese Auflösung, so läßt sie Quecksilber fallen, während sich zugleich essigsaures Quecksilberoryd bildet. Diese Verwandlung hat jedoch ihre Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverän-

Der kalte Weingeist löst dieses Salz nicht auf, aber er greift es an und entreißt ihm seine Säure. Es besteht das essigsaure Quecksilberoxydul aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. desselben enthalten 80,46 N. und 19,54 E.

Man bereitet sich dieses Salz stets durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man nämlich das ganz neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in eine Auflösung von essigsaurem Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu sehen hat, daß letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist.

Essigsaures Quecksilberoxyd. Man bereitet es, indem man 100 Theile rothes Quecksilberoxyd mit 380 Th. gereinigtem Holzeßig von 4° Baumé kocht. Nimmt man statt des Oxydes das Quecksilberoxydhydrat, so bildet sich zugleich eine gewisse Menge essigsaures Quecksilberoxydul. Die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten, wenn sie hinreichend concentrirt worden. Die Krystalle erscheinen, als perlmutterglänzende halbdurchsichtige Blättchen, welche sich leicht pulverisiren lassen und im Wasser sehr löslich sind, in dem dieses bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil seines Gewichtes, in der Siedhize aber fast das eigene Gewicht davon aufnimmt.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus

1 At. Quecksilberoxyd	= 1365,8	oder	68,12
1 At. Essigsäure	= 643,2	—	31,88
	<hr/>		<hr/>
	2009,0		100,00

Essigsaures Silberoxyd. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem essigsauren Quecksilberoxydul, und kann, wie dieses ebenfalls zur Entdeckung der Essigsäure gebraucht werden, denn das Wasser löst von diesem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel seines Gewichtes auf. Man bereitet daher dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man salpetersaures Silber in essigsaures Natron gießt. Dieses Silber Salz krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche biegsam und den Fischschuppen ähnlich sind.

Mit concentrirter Schwefelsäure gemengt, sonbert (aus dieser Flüssigkeit ein öartiges Produkt ab, welches man bekantirt und über etwas Aethylalk rectifizirt. Die neu haltene Substanz ist ölig, ambrasthwarz, schwerer als Wasser, in welchem es sich nicht auflöst, und besitzt einen ganz eigenthümlichen durchdringenden Geruch. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,33 und seine Mischung wird durch folgende Formel ausgedrückt:

C ⁶	=	229,56	23,9
H ⁸	=	25,00	3,1
Ch ²	=	442,64	55,6
O	=	100,00	12,4
		<hr/> 797,20	<hr/> 100,0

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure erhielt Chenevix aus dem Aceton besondere Produkte, welche bisher noch nicht näher untersucht worden sind.

Bisher machte man vom Aceton noch keine Anwendung.

Cadet's Liquor.

3010. Der rauchende Liquor von Cadet ist ein Produkt, welches man durch Destillation eines Gemenges von arsenichter Säure und essigsaurem Kali erhält. Man nimmt zu dem Endzweck gleiche Theile von beiden und destillirt (aus einer mit einem Vorstoß versehenen Retorte in eine mit Eis umgebene Vorlage. Diese muß mit einer Röhre versehen seyn, welche die gleichzeitig sich entwickelnden Gase in einen gut ziehenden Schornstein ableitet. Alle Fugen müssen sorgfältig lutirt werden, und man muß sich aufs Sorgfältigste gegen die Gase oder Dämpfe zu verwahren suchen, welche während der Operation sich entbinden.

Noch etwas unterhalb der Rothglühhitze reagiren beide Körper auf einander und liefern sehr dicke Dämpfe, die wieder verschwinden, so bald der Sauerstoff der im Apparat befindlichen Luft absorbirt worden.

Man erhält im Recipienten Wasser, ein schweres und fein zertheiltes Arsenik. In der Retorte bleibt kohle-

kaltes Kali und metallisches Arsenik. Die während der ganzen Operation sich entbindenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Arsenikwasserstoff, Kohlenwasserstoff.

Man schüttet die erhaltene Flüssigkeit in einen Trichter, und läßt das sich zu Boden setzende schwere Oel abfließen, so daß es vom Wasser getrennt wird, und nun für sich allein aus einer Glasretorte destillirt werden kann. Nach dieser Destillation, welche sehr vorsichtig geschehen muß, bleibt das Arsenik in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillationsprodukt enthält Wasser, welches man durch Behandlung desselben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'sche Liqueur ist farblos, riecht höchst widerlich, und dieser Geruch setzt sich sehr fest an alle Stoffe. Die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sind sehr giftig und wirken äußerst verderblich auf die thierische Oekonomie. Wenn man bei der Bereitung dieses Produktes etwas davon einathmet, was kaum vermieden werden kann, so erregt dies anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft steigen dicke Dämpfe aus dieser Flüssigkeit auf, und wenn man einige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen läßt, so entzünden sie sich. Bewahrt man sie in einer schlecht verkorkten Flasche auf, so krystallisirt sie nach einiger Zeit. An der Luft, wenn diese langsam auf sie einwirken kann, verwandelt sie sich nach und nach in Essigsäure und arsenichte Säure. Chlorgas entzündet sie auf der Stelle. Mit einer Chlorauslösung zusammengebracht, verwandelt sie sich in arsenichte Säure, Salzsäure und Essigsäure.

Dieser Liqueur scheint meinen Untersuchungen zufolge, zu enthalten in 100 Th.: Kohlenstoff 24,5, Wasserstoff 5,6, Arsenik 69,0, welche Mischung der Formel $C^2 H^{12} As$ entsprechen würde. Ich betrachte jedoch diese Analyse nicht als entscheidend, weil es sehr schwierig ist, sich vollkommen reine Stoffe zu verschaffen.

Milchsaure.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Schlenker'schem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, desselben

Dumas Handb. V.

Seura. f. Chem. u. Physik II., 622. Berzelius Schweigg. J. X., 145. u. dessen Fortsch. IV, 576. — Braconnot, Ann. de Ch. LXXXVI, 84 et Ann. de Ch. et de Ph. L, 376. A. Vogel, Schweigg. J. XX, 221 — Corriol, Journ. de Pharm. XIX, 155 u. 373. — J. Gay-Lussac und Pelouze Ann. d. Ch. LII, 410.

5011. Die Milchsäure, welche Scheele in der Molke entdeckt und später Berzelius auch im Muskelfleisch, im Blut und andern thierischen Flüssigkeiten gefunden hatte, wurde von vielen Chemikern für Essigsäure gehalten, welche durch die Mitanwesenheit einer fixen organischen Substanz eine Veränderung erlitten haben sollte. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, erhitzte Berzelius die Milchsäure bis zur dunkeln Rothglut, um die fremdartigen Stoffe zu zerstören, die beigemengt seyn sollten, während er nun gleichzeitig einen Strom Ammoniakgas darüber hinleitete. Er erhielt jedoch kein essigsaures Ammoniak. Dieses Experiment bewies unwiderleglich, daß die Milchsäure keine schon gebildete Essigsäure enthält, und daß sie sonach kaum aus einer Verbindung dieser Säure mit einer fixen Substanz bestehen könne.

Bei der Bereitung der Milchsäure dampfte Scheele die Molke bis auf den achten Theil ihres Volums ein und schied durch Filtriren den noch vorhandenen Käse daraus ab; der in Auflösung befindliche phosphorsaure Kalk wurde durch Aetzalkali gefällt und zuletzt die Säure vom Kalk wieder durch Oxalsäure geschieden, die in hinreichender Menge zugesetzt worden. Die klare Flüssigkeit wurde nun zur Syrupskonsistenz eingedampft und die darin befindliche Säure von einigen mit vorhandenen Salzen durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Berzelius erhielt die Milchsäure erst ganz rein, wenn er die nach Scheele's Angabe dargestellte und in concentrirtem Alkohol aufgelöste Säure mit einer alkoholischen Auflösung von Weinsteinensäure so lange versetzte, bis sich kein Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali mehr zeigte. Diese Mischung blieb dann an einem kühlen Ort ein bis zwei Tage lang stehen, bis sich alles abgesetzt hatte. Der

res Kali und metallisches Arsenik. Die während der ganzen Operation sich entbindenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Arsenikwasserstoff, Kohlenwasserstoff.

Man schüttet die erhaltene Flüssigkeit in einen Trichter, läßt das sich zu Boden setzende schwere Del abfließen, das es vom Wasser getrennt wird, und nun für sich allein in einer Glasretorte destillirt werden kann. Nach dieser Destillation, welche sehr vorsichtig geschehen muß, bleibt das Arsenik in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillationsprodukt enthält Wasser, welches man durch Behandlung desselben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'sche Liqueur ist farblos, riecht höchst widrig, und dieser Geruch setzt sich sehr fest an alle Stoffe. Die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sind sehr giftig und wirken äußerst verderblich auf die thierische Oekonomie. Wenn man bei der Bereitung dieses Productes etwas davon einathmet, was kaum vermieden werden kann, so erregt es anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft steigen dicke Dämpfe aus dieser Flüssigkeit auf, und wenn man einige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen läßt, so entzünden sie sich. Bewahrt man sie in einer schlecht verkorkten Flasche auf, so krystallisirt sie nach einiger Zeit. In der Luft, wenn diese langsam auf sie einwirken kann, verwandelt sie sich nach und nach in Essigsäure und arsenichte Säure. Chlorgas entzündet sie auf der Stelle. Mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, verwandelt sie sich in arsenichte Säure, Salzsäure und Essigsäure.

Dieser Liqueur scheint meinen Untersuchungen zufolge, zu enthalten in 100 Th.: Kohlenstoff 24,5, Wasserstoff 5,6, Arsenik 69,0, welche Mischung der Formel $C^8 H^{12} As$ entsprechen würde. Ich betrachte jedoch diese Analyse nicht als entscheidend, weil es sehr schwierig ist, sich vollkommen reine Stoffe zu verschaffen.

M i l c h s ä u r e.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Gehlen allgem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, desselben Damas Handb. V.

milchsaurem Zink, welche man durch Umkrystallisiren reinigt. Man fällt nun das Zinksalz durch Baryt und den Niederschlag wiederum durch eine hinreichende Menge Schwefelsäure. Es bleibt so zuletzt reine Milchsäure übrig.

Zuweilen hat man Flüssigkeiten, in welchen die Salze als milchsaures Salz vorhanden ist, wie z. B. in der Rohbrühe, in der der größte Theil der festen aufgelösten Salze aus milchsaurem Kalk und Magnesia besteht. Man kocht in diesem Falle, die Rohbrühe mit Eiweiß, concentrirt dann bis zur Syrupskonsistenz und erhält beim Erkalten den genannten Salze krystallisirt. Man reinigt sie durch wiederholtes Auflösen in wenig warmen Wasser und preßt dann in einem Leinentuch aus, nachdem sie wieder erstarrt sind. Um die Reinigung zu vollenden, zerrührt man das Salzhydrat in ihrer Auflösung und mengt sie mit thierischer Kohle; hierauf kocht man die Flüssigkeit und filtrirt sie heiß. Die milchsaure Magnesia wird durch Kalkhydrat zerlegt, der erhaltene milchsaure Kalk durch Oxalsäure zersetzt, so zuletzt die Milchsäure frei zurückbleibt.

Corriol fand jüngst, daß eine Infusion von Brechnüssen (*Nux vomica*), die einige Tage der Gährung überlassen worden, milchsauren Kalk absetzt, den man nur mit Wasser und Alkohol behandeln darf, um vollkommen weiß zu erhalten. Nach Corriol beträgt das Salz 2 bis 3 Prozente vom Gewicht der Brechnüsse; außerdem fand derselbe Chemiker auch milchsaure Magnesia denselben. Beide Salze ließen sich äußerst leicht reinigen und lieferten eine Säure, welche bei der Sublimation gelbe weiße und blättrige Krystalle gab, welche Eigenschaft, nach Corriol's spätern Beobachtungen überhaupt der Milchsäure eigenthümlich ist.

3012. Braconnot hatte sorgfältig die Behandlung des Runkelrübensaftes studirt und Pelouze u. J. G. Ruffac, denen wir die folgenden Thatfachen entnehmen haben sich ebenfalls seiner Methode bedient. Man läßt Runkelrübensaft in einer geheizten Kammer ruhig stehen deren Temperatur man beständig zwischen 25 und 30° zu halten sucht. Nach einigen Tagen tritt eine starke Gäh-

In der ganzen Masse ein, wobei sich viel Wasserstoff mit Kohlenwasserstoff gemengt entbindet. Sobald der Saft seine nie- Leichtflüchtigkeit wieder erhalten hat und die Gährung beendigt ist, was jedoch gewöhnlich erst nach Verlauf von zwei Monaten der Fall ist, dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. Nun krystallisirt aus derselben, nach Bracconnot's Beobachtung, viel Mannazucker, der, nachdem er mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt worden, äußerst rein ist. Die Flüssigkeit enthält außerdem auch Traubenzucker. Man behandelt nun die abgedunstete Masse durch Alkohol, der die Milchsäure auflöst und mehrere andere Stoffe niederschlägt, die noch nicht näher untersucht worden sind; die alkoholische Auflösung wird nun wieder mit Wasser versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird durch kohlensaures Zink gesättigt, welches ebenfalls wieder einen Niederschlag und zwar einen noch weit stärkern erzeugt, als die vorigen waren. Die Flüssigkeit wird hierauf concentrirt und man erhält daraus beim Erkalten krystallisirtes milchsaures Zink; man sammelt die Krystalle und erwärmt sie mit Wasser, dem man etwas thierische, zuvor mit Salzsäure behandelte Kohle zusetzt. Hierauf filtrirt man die siedendheiße Auflösung, aus welcher das milchsaure Zink in vollkommen weißen Krystallen beim Erkalten anschießt. Diese Krystalle wäscht man nachher mit kochendem Alkohol, in welchem sie unauflöslich sind.

Indem man sie hierauf zuerst mit Aetzbaryt und dann mit Schwefelsäure behandelt, erhält man die reine Milchsäure daraus, die man mit Hilfe der Luftpumpe concentrirt. Endlich schüttelt man sie noch mit Schwefeläther, der sie auflöst, um daraus noch Spuren einer flockigen Substanz abzuscheiden, welche ungelöst zurückbleibt. Die so dargestellte Säure ist farblos; sollte dieß aber nicht der Fall seyn, was nur dann statt findet, wenn man milchsaures Zink von der letzten Krystallisation genommen hat, so verwandelt man es in milchsauren Kalk, den man mit Wasser und gereinigter thierischer Kohle kocht. Das Salz, was aus diesen Auflösungen beim Erkalten krystallisirt, wird in kochendem Alkohol aufgelöst, dann wieder in Wasser aufgenom-

men und durch Oxalsäure zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure ist stets weiß und rein, und hält dem Vergleich mit der sublimirten aus.

3013. Die gehörig bereitete Milchsäure ist farblos, geruchlos und hat einen ägensfauren Geschmack, der durch Zusatz von Wasser sehr schnell gemildert wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflösung bei 100° so lange abgedunstet, bis sie nichts weiter verliert, so hinterläßt sie eine syrupartige sehr zerfließliche Masse. Konzentriert man sie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, so stellt sie sich als eine farblose Flüssigkeit von Syrupkonsistenz dar, deren spezif. Gewicht bei $20,5^{\circ}$ gleich 1,215 ist.

Wird sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich in Sauerkleesäure. Zwei Tropfen dieser Säure in siedend heiße Milch gebracht, machen diese auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchsäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht sie gerinnen, selbst wenn nur sehr kleine Mengen denselben zugesetzt werden. Der phosphorsaure Kalk der Knochen wird schnell davon aufgelöst, weshalb es Berzelius für sehr wahrscheinlich erachtet, daß diese Säure den phosphorsauren Kalk der Milch aufgelöst enthält.

Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure, so entbindet sich Essigsäure. Gießt man sie in eine konzentrirte kalte Auflösung von essigsaurer Magnesia, so entsteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederschlag von milchsaurer Magnesia, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Essig riecht. Es ist dieß ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Auch das essigsaure Zink wird gefällt, und in milchsaures Zink verwandelt, wenn man in eine konzentrirte Auflösung desselben Milchsäure gießt. Dagegen wird das milchsaure Silber durch essigsaures Kali zersetzt, und es setzt sich essigsaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Kalk, Baryt und Strontianwasser wird durch Milchsäure nicht getrübt. Unter allen Eigenschaften der Milchsäure aber ist die Fähigkeit, sich sublimiren zu lassen, die am meisten bemerkenswerthe, denn hieran allein läßt sie sich schon erkennen. Erhitzt man die syrupartige Säure, so wird sie sehr flüchtig; färbt sich, liefert brennbares Gas, Essig, einen Kohlenrückstand und sehr viel weiße feste krystallisirte Milchsäure, die sauer und bitter zugleich schmeckt.

Diese Säure wird dann zwischen feinem Filtrirpapier angedrückt und dadurch eine riechende sie begleitende Substanz von ihr gesondert. In diesem Zustand löst sie sich in ziemlicher Menge in kochendem Alkohol auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten in geschobenen vierseitigen ganz weißen Tafeln wieder. Nach Coriol löst sie sich auch im Schwefeläther auf, und krystallisirt daraus wieder. Diese Krystalle riechen nicht, schmecken sauer, aber viel schwächer als die liquide Milchsäure, welche ohne Zweifel von ihrer geringen Flüchtigkeit herrührt; sie schmelzen bei 107° , und die geschmolzene Masse kocht erst bei 252° , indem sie weiße, zum Husten reizende Dämpfe verbreitet. Diese Dämpfe entzünden sich auch und brennen mit blauer Flamme. Wird die Sublimation sorgfältig geleitet, so geht alle Säure unverändert über und es bleibt durchaus kein Rückstand.

Schmelzt man diese Säure etwas schnell in einer Glasröhre und schüttelt diese etwas, um die Krystallisation zu stören, so schließt die Säure dennoch in ziemlich deutlichen Krystallen an. Diese lösen sich sehr langsam im Wasser auf und können nicht wieder sich aus der Auflösung erzeugen, selbst wenn man diese im luftleeren Raum concentrirt. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird dick und hat dann das Ansehen der auf gewöhnliche Weise concentrirten Milchsäure.

3014. Nach Pelouze und J. Gay-Lussac wäre die krystallisirte Milchsäure wasserfrei und enthielte:

C ¹²	=	459,12	50,50
H ¹	=	50,00	5,60
O ⁸	=	400,00	43,90
		909,12	100,00

men und durch Oxalsäure zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure ist stets weiß und rein, und hält dem Vergleich mit der sublimirten aus.

3013. Die gehörig bereitete Milchsäure ist farblos, geruchlos und hat einen ägensfauren Geschmack, der durch Zusatz von Wasser sehr schnell gemildert wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflösung bei 100° so lange abgedunstet, bis sie nichts weiter verliert, so hinterläßt sie eine syrupartige sehr zerfließliche Masse. Koncentrirt man sie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, so stellt sie sich als eine farblose Flüssigkeit von Syrupkonsistenz dar, deren specif. Gewicht bei $20,5^{\circ}$ gleich 1,215 ist.

Wird sie mit koncentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich in Sauerkleesäure. Zwei Tropfen dieser Säure in siedend heiße Milch gebracht, machen diese auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchsäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht sie gerinnen, selbst wenn nur sehr kleine Mengen denselben zugesetzt werden. Der phosphorsaure Kalk der Knochen wird schnell davon aufgelöst, weshalb es Berzelius für sehr wahrscheinlich erachtet, daß diese Säure den phosphorsauren Kalk der Milch aufgelöst enthält.

Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure, so entbindet sich Essigsäure. Gießt man sie in eine koncentrirte kalte Auflösung von essigsaurer Magnesia, so entsteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederschlag von milchsaurer Magnesia, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Essig riecht. Es ist dieß ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Auch das essigsaure Zink wird gefällt, und in milchsaures Zink verwandelt, wenn man in eine koncentrirte Auflösung desselben Milchsäure gießt. Dagegen wird das milchsaure Silber durch essigsaures Kali zersetzt, und es setzt sich essigsaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Milchsaurer Kalk. Er ist weiß und braucht 21 Th. Wasser von 19°C. zu seiner Auflösung; im kochenden Wasser ist er sehr leicht löslich, beim Erkalten der Lösung aber scheidet sich ein großer Theil wieder ab, entweder in blumenähnlichen Massen, oder in sehr kurzen weißen konzentrisch krystallisierten Nadeln. Zuweilen krystallisiert dieses Salz verworren und gleicht dann dem Traubenzucker. Er hält 19,5 Proz. oder 6 Atome Krystallwasser. Heißer Alkohol löst ziemlich viel davon auf. In der Hitze kommt er erst in den wässrigen und dann in den feurigen Fluß, und setzt sich endlich wie andere organische Salze. Es entsteht dieses Salz:

ausgetrocknet.			krystallisiert.		
1. Milchsäure	909,12	oder 66,99	1 Mt. Milchsäure	909,12	46,8
1. Kalk	356,00	25,84	1 Mt. Kalk	356,00	18,8
1. Wasser	112,50	8,17	12 Mt. Wasser	675,00	34,9
<hr/>			<hr/>		
1377,62			100,0	1940,12	100,0

den krystallisierten Salz lassen sich wieder 10 Atome Wasser anhängen.

Milchsaure Magnesia. Wird die Auflösung derselben bei gelinder Wärme konzentriert, so bildet sie beim Erkalten körnige, im Sonnenlichte stark glänzende Krystalle. Setzt man Ammoniak zu aufgelöster milchsaurer Magnesia, so wird diese zum Theil zersetzt, der andere Antheil aber bildet mit diesem Alkali ein in nadel förmigen Säulen krystallisierendes Doppelsalz, welches an der Luft unverändert bleibt. Die milchsaure Magnesia enthält Krystallisationswasser und verwittert an der Luft etwas. Von Wasser bei 19°C. erfordert es 25 Theile zur Auflösung. Man stellt es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft dar. Es besteht aus:

1 Mt. Milchsäure	909,12	56,20
1 Mt. Magnesia	258,35	15,97
8 Mt. Wasser	450,00	27,83
<hr/>		
1617,47		100,0

3016. **Milchsaures Mangan.** Es krystallisiert eben so leicht wie das milchsaure Kupfer, und zwar nach

Diese Chemiker haben ferner gefunden, daß die Milchsäure in den trocknen milchsauren Salzen noch zwei Atome Wasser zurückhält, und dann entspricht die Formel $C^{12}H^8O^4 + H^2O$ ihrer Zusammensetzung, und in 100 Th. sind 44,90 Kohlenstoff, 6,11 Wasserstoff und 48,95 Sauerstoff enthalten.

In diesem wasserhaltigen Zustande ist sie mit dem Rohrzucker isomerisch. Die syrupartige Milchsäure dagegen enthält vier Atome Wasser und ihre Formel ist dann $C^{12}H^8O^4 + H^4O^2$ oder in 100 Th. enthält sie 40,48 Kohlenstoff, 6,62 Wasserstoff und 52,90 Sauerstoff. Daraus folgt nun, daß die syrupartige Säure ein Atom Wasser verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet, während dagegen die sublimirte Säure ein Atom Wasser bei der Salzbildung aufnimmt. Noch war es nicht möglich, ein milchsaures Salz durch Austrocknen ganz wasserfrei zu machen, denn immer noch enthalten diese Salze 2 Atome Wasser, die man ihnen nicht entziehen kann, ohne daß sie sich gänzlich zersetzen. Das milchsaure Zink zum Beispiel, welches am besten noch der Einwirkung der Wärme widersteht, verlor bis zu 245° erhitzt, nicht mehr Wasser als es schon bei 120° abgegeben hatte. Erst bei 250° entläßt es wieder Wasser, allein dann beginnt auch zugleich, indem es sich schwärzt, eine Zersetzung. Auch durch Austrocknen im luftleeren Raume erzielte man in dieser Hinsicht kein besseres Resultat, denn die milchsauren Salze verloren auf solche Weise ebenfalls nicht mehr Wasser, als wenn sie über dem Feuer unmittelbar ausgetrocknet wurden.

3015. Milchsäure Salze oder Lactate. Die neutralen milchsauren Salze sind alle auflöslich und viele derselben unfrystallisirbar.

Das milchsäure Kali und Natron deliqueszirt und löst sich in Alkohol auf. Beide lassen sich in frystallinischen Massen darstellen. Das milchsäure Ammoniak ist ebenfalls zerfließlich. Der milchsäure Baryt und Kalk haben ein gummisähnliches Ansehen und deliquesziren nicht. Die Lactate von Thonerde, Eisenoryd und Kupferoryd sind gleichfalls unfrystallisirbar. Wir beschreiben hier einige milchsäure Salze ausführlicher.

Milchsaures Nickeloryd. Es ist auflöslicher als vorige, apfelgrün von Farbe, und krystallisirt so versäuren, daß man seine Form noch nicht genau hat bestimmen können.

3017. Milchsaures Kupfer. Dieses Salz ist sehr schön blau, krystallisirt sehr leicht in vierseitigen Säulen, und verliert durch Auswittern 3 Atome Krystallwasser. Im Alkohol ist es unlöslich. Bringt man Milchsäure mit Kupferorydul zusammen, so bildet sich milchsaures Kupferorydul, und metallisches Kupfer scheidet sich aus. Es enthält

1 At. Milchsäure	909,12	59,9)	100
1 At. Kupferoryd	495,69	32,6)	
2 At. Wasser	112,50	7,5)	
<hr/>			
hydr. milchs. Kupferoryd	1517,31	87,1)	100
4 At. Wasser	225,00	12,9)	
<hr/>			
1742,31			

Milchsaures Blei. Das neutrale Salz krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke concentrirten Auflösung in kleinen glänzenden luftbeständigen Körnern. Es ist im Alkohol auflöslich und aus dieser Auflösung wird durch Ammoniumsulfat oder durch Digeriren mit Bleioryd ein basisches wenig lösliches Salz gefällt.

Dieses basische Salz ist im Alkohol gar nicht, im kalten Wasser wenig, im kochenden Wasser aber sehr leichtlöslich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgelbes Pulver größtentheils wieder heraussfällt. Es brennt wie Zunder, schmeckt sehr adstringirend, reagirt alkalisch auf die Pflanzenfarben und seine Auflösung wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Milchsaures Chromorydul ist ein unkrystallisirtes Salz.

3018. Milchsaures Quecksilber. Das Drydul ist zerfließlich, der Alkohol löst es auf, und zersetzt es allmählig, indem er Aethergeruch annimmt, während sich zugleich kohlensaures Blei niederschlägt. Das milchsaure Quecksilberoryd dagegen ist roth, deliqueszirt ebenfalls und kann

als krystallinisches Pulver dargestellt werden, obschon nicht ohne Schwierigkeiten, wegen seiner großen Löslichkeit.

3019. Milchsäures Silber. Ist dieses Salz nicht ganz rein, so trocknet es zur durchscheinenden, weichen Masse ein, die grünlichgelb erscheint, und ein braunes Pulver absetzt, wenn sie wieder in Wasser aufgelöst wird. Ist es aber rein, so krystallisiert es in sehr fetten und langen ganz weißen Nadeln. Im Wasser ist es leicht löslich und dem Lichte ausgesetzt, zerfällt es sich.

3020. Milchsäures Ammoniak krystallisiert nicht. Einen Monat lang im trocknen luftleeren Raum aufbewahrt hatte es die Konsistenz eines dicken Syrups.

Benzoesäure.

Synon. Benzoeblumen. Benzoesalz. Lat. Acidum benzoicum, flores benzoës. Franz. Acide benzoïque.

Scheele, Opuscula II, 23. und Crell Neue Entd. III, 1. Lichtenstein, Crell N. Entd. IV, 9. — Hermstädt, Crell Annalen 1785. II, 303. — Trommsdorff, ebendas. 1790. II, 2. Giese, Scherer J. VIII, 170 u. 259. — Fourcroy und Berzelius, ebendas. II, 432. — Bucholz, Gehlen Journ. f. Chem. u. Phys. IX, 340. — Hisinger, Scherer Ann. II, 37. — Berzelius, Gehlen N. allg. Journ. d. Chem. II, 277. — Lefrançois, Gerbat, Trommsdorff neues Journ. d. Pharm. VII, 2, 98. — Stolze, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXV. 1, 75. — Robiquet und Boutron Charlard, Ann. de Chem. et de Phys. XLIV, 352. — Fehner Rep. d. org. Ch. II, 124. — Liebig und Wöhler Poggend. Ann. XXVI, 325. oder Ann. der Pharm. III, 249. — Wischerlich, Poggend. Ann. XXIX, 231. — Peligot, Erdmann und Schweigger-Seidel Journ. III, 16.

3021. Die Geschichte der Benzoesäure bot den Chemikern vor einigen Jahren noch wenig Interesse dar, allein gegenwärtig verhält sich dies anders. Aus ihrer Dunkelheit hervorgezogen, wurde diese Säure der Gegenstand außerordentlich glücklicher Untersuchungen, die zur Entdeckung von Gesetzen führten, welche ohne Zweifel später eine sehr allgemeine Anwendung finden werden. Betrachtet man zugleich, daß die Benzoesäure bei vielen Reactionen sich bildet, und daß sie

Milchsaure Salze.

Milchsaures Nickeloryd. Es ist auflös-
liche, apfelgrün von Farbe, und krystallisi-
ren, daß man seine Form noch nicht genau be-
stimmen können.

3017. **Milchsaures Kupfer.** Dieses Sa-
lz ist blau, krystallisirt sehr leicht in vierseitigen Sä-
ulen durch Auswittern 3 Atome Krystallwasser.
Es ist unlöslich. Bringt man Milchsaure mit
Kupfer zusammen, so bildet sich milchsaures Kupfer
und metallisches Kupfer scheide

1 At. Milchsaure	909,12		
1 At. Kupferoryd	495,69		100
2 At. Wasser	112,50	3,5	
<hr/>			
milch. Kupferoryd	1517,31	87,1	100
4 At. Wasser	225,00	12,9	
<hr/>			
	1742,31		

Milchsaures Blei. Das neutrale Salz krystalli-
sirt aus der bis zur Syrupdicke concentrirten Auflösung in
einen glänzenden luftbeständigen Körnern. Es ist im Al-
kohol auflöslich und aus dieser Auflösung wird durch Ammo-
niakzusatz oder durch Digeriren mit Bleioryd ein basisches
wenig lösliches Salz gefällt.

Dieses basische Salz ist im Alkohol gar nicht, im kal-
ten Wasser wenig, im kochenden Wasser aber sehr leichtlös-
lich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgel-
bes Pulver größtentheils wieder heraussfällt. Es brennt wie
Zucker, schmeckt sehr adstringirend, reagirt alkalisch auf die
Pflanzenfarben und seine Auflösung wird durch die Kohlen-
säure der Luft getrübt.

Milchsaures Chromorydul ist ein unkrystallisi-
res Salz.

3018. **Milchsaures Quecksilber.** Das Drydul
ist zerfließlich, der Alkohol löst es auf, und zersetzt es
schwächig, indem er Aethergeruch annimmt, während sich zu-
hohlensaures Blei niederschlägt. Das milchsaure Queck-
silyd dagegen ist roth, deliqueszirt ebenfalls und kann

Luft erhitzt, so wird das Hydratwasser zersezt, und tritt ein neuer Sauerstoff ab, während sich reiner Wasserstoff entbindet.

Da die Erklärung dieser Thatsachen die Kenntniß der Zusammensetzung der Bittermandeleßenz, so wie die der Benzoesäure voraussetzt, so werden wir erst weiter unten wieder darauf zurückkommen.

3022. Die Benzoesäure lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

wasserfreie Säure.			Sublimirte Säure		
28 At. Kohlenstoff	1071,28	74,7	28 At. Kohlenstoff	1071,28	61
10 At. Wasserstoff	62,50	4,3	12 At. Wasserstoff	75,00	4
3 At. Sauerstoff	300,00	21,0	4 At. Sauerstoff	400,00	22
	<u>1433,78</u>	100,0		<u>1546,28</u>	11

Die reine Benzoesäure ist geruch- und farblos; schmeckt sauer und eigenthümlich erwärmend. Bei 12° schmilzt und bei 245° kocht sie. Schon bei mäßigem Feuer verflüchtigt sie sich, wenn sie einem Luftzuge ausgesetzt wird selbst bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie Dämpfe. Wenn sie sublimirt, so giebt sie lange prismatische seidenglänzenden Nadeln.

Die Dichtigkeit ihres Dampfes beträgt ungefähr 4, nach meinen und Mitscherlich's Versuchen. Der Berechnung nach würde sie 4,2602 seyn, wenn man annimmt, daß die Säure zusammengesetzt ist aus

7 Vol. Kohlenstoff	2,9512
3 Vol. Wasserstoff	0,2064
1 Vol. Sauerstoff	<u>1,1026</u>
	4,2602

Das Wasser löst bei 100° $\frac{1}{7}$, bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{50}$ seines Gewichts auf. Die konzentrirte Auflösung sezt beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab. Alkohol ist diese Säure viel auflöslicher; auch das Terpentinöl löst sie in der Kälte, besonders leicht aber in der Wärme auf; wird die bei 100° gesättigte Auflösung allmählig auf 10° abgekühlt, so erstarrt sie zur festen Masse. Die Säure löst sich ferner unverändert in Salpetersäure und Schwefelsäure auf; von Chlor wird sie ebenfalls nicht angegriffen.

3023. Die Benzoesäure wird aus Benzoecharz bereitet, wenn man dieses gröblich zerstößt, und in einer Schüssel mit gelinder Hitze aussetzt. Ueber die Schüssel wird eine kuge kegelförmige oben offene Lüte aus Pappdeckel gestürzt. Gewöhnlich verklebt man die Fugen am Rande der Schüssel, wo die Lüte diese berührt, mit geleimten Papierstreifen, um das Entweichen der Säure zu verhindern. Die Benzoesäure verflüchtigt und verdichtet sich in äußerst zarten Nadeln an den innern Wänden der Lüte. Von Zeit zu Zeit löst man diese ab, um die Krystalle herauszunehmen. Soll die Operation gelingen, so muß man sehr mäßig feuern; steht keine weißen Dämpfe mehr auf, so ist dieselbe beendet. Die also dargestellte Säure riecht sehr stark und angenehm nach Benzoecharz. Dieser Geruch rührt von einer öligen, scharfen Substanz her, die der Säure zugleich einen schärferen Geschmack ertheilt, der um so stärker hervortritt, je schlechter das Feuer dirigirt worden ist. Die Dämpfe dieses Del verbreiten sich in der Luft, wenn Benzoesäure durch Sublimation bereitet wird, und reizen die Lunge zum Husten. Beim medizinischen Gebrauch darf man diesen Delgehalt der Benzoesäure nicht unbeachtet lassen.

Will man die Benzoesäure von allen anhängenden Unreinigkeiten befreien, so muß sie mit concentrirter Salpetersäure gekocht werden, oder man giebt sie in Wasser und läßt einen Strom Chlorgas durchstreichen; hierauf wird sie in einem Glaskolben bei gelinder Hitze sublimirt.

Die wohlfeilste Bereitungsart der Benzoesäure aus Benzoecharz ist folgende: man kocht das pulverisirte Harz mit Wasser und Kalk aus; dadurch bildet sich auflöslicher benzoesaurer Kalk und eine aus Harz und Kalk bestehende unlösliche Verbindung. Man filtrirt hierauf die Flüssigkeit ab und fällt dann die Benzoesäure durch Salzsäure.

Am meisten Benzoesäure wird nach Stollze gewonnen, wenn man 1 Th. Benzoepulver in 3 Th. Alkohol auflöst, und die Auflösung genau mit kohlensaurem Natron sättigt, welches in einem Gemenge von 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol aufgelöst ist; man giebt nun noch 2 Theile Wasser hinzu und destillirt den Alkohol ab. Die rückständige wäßrige

Flüssigkeit wird abgegossen und hinterläßt einen harzigen Rückstand; dieser wird nun durch reines Wasser vollent ausgewaschen und die erhaltene Flüssigkeit durch Schwefelsäure gefällt. Man erhält so 18 Procente Benzoesäure aus dem Harze, während man durch trockne Destillation nur ungefähr 13 Proz. gewinnt.

3024. Die Benzoesäure wird auch aus dem Harz graßfressender Säugethiere, z. B. der Ochsen, Pferde, Elephanten 2c. gewonnen, indem man diesen abdampft, die Hippursäure durch Salzsäure fällt, und das erhaltene Produkt zerlegt, indem man es mit Schwefelsäure erhitzt.

Die aus dem Harn bereitete Benzoesäure hat stets einen eigenthümlichen Harngeruch, während die aus Benzoe dargestellte Säure immer nach diesem Harz riecht. Man kann sie auch durch Chlor oder Salpetersäure reinigen, oder ihren üblen Geruch dadurch etwas verbergen, indem man sie mit ungefähr $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes Benzoepulver destillirt.

Da das ätherische Bittermandelöl sich im Kontakt mit der Luft in Benzoesäure umwandelt, so kann man sogar in gewissen Fällen diese Eigenschaft benützen, um sich außerst leicht reine Benzoesäure zu verschaffen.

Die Benzoesäure wird zuweilen, jedoch selten in der Medizin als Reizmittel angewendet. Als auflösliches benzoesaures Salz kann sie, wie die Bernsteinssäure, bei Analysen zur Scheidung des Mangans vom Eisen gebraucht werden (S. Th. III. S. 1748.); auch zur Trennung des Eisenoxyd vom Eisenoxydul kann sie auf gleiche Weise angewendet werden.

3025. Benzoesäure Salze oder Benzoeate (Benzoates). In den neutralen benzoesauren Salzen enthält 1 Basis den dritten Theil des in der Säure befindlichen Sauerstoffs. Die Benzoesäure bildet auch saure und basische Salze, in welchen letzteren sich die relative Anzahl der Säureatome zu der der Basisatome wie 1 : 3 und wie 2 : 3 verhalten.

Im Allgemeinen hat die Benzoesäure nur eine schwache Verwandtschaft zu den Basen; zuweilen wird schon beim Austrocknen ein Theil Säure aus den benzoesauren Salzen verflüchtigt. Setzt man sie einer starken Hitze aus,

Smelzen die der ersten Abtheilung und liefern eigenthümliche Produkte, welche den aus den essigsauren Salzen, durch gleiche Behandlung, erzeugten Substanzen höchst ähnlich sind, und weiter unten näher betrachtet werden sollen. Gewöhnlich haben die Benzoate ein fettiges Ansehen.

Die Auflösungen von benzoesauren Salzen werden durch andere Säuren zersetzt, und Benzoesäure daraus gefällt; mit dem Eisenorydsalzen geben sie ziegelrothe Niederschläge.

3026. Benzoesaures Kali. Dieses Salz ist zerflüßlich und im Wasser so wie in Alkohol löslich, und schmeckt scharf und salzig.

Benzoesaures Natron. Es bildet nadelförmige Krystalle, welche verwittern und im Wasser leicht aber im Alkohol schwer löslich sind. Es schmeckt süßlich stechend.

Benzoesaurer Kalk. Man erhält ihn, indem man Benzoepulver mit sehr fein pulverisirter Kreide digerirt. Es ist im Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln. Dieses Salz verwittert in trockner Luft und hat einen scharfen und süßlichen Geschmack.

3027. Benzoesaures Manganoxydul. Es krystallisirt in zarten, farblosen und luftbeständigen Nadeln. Zu seiner Auflösung bedarf es 20 Theile kaltes und viel weniger kochendes Wasser. Auch im Alkohol ist es auflöslich.

Benzoesaures Eisen. Das Drydsalz bildet verwitterbare Nadeln, welche im Wasser und Alkohol auflöslich sind.

Das Drydsalz ist unlöslich im Wasser und fällt als röthlich gelbes Pulver aus den Auflösungen und zwar noch viel voluminöser als das durch Ammoniak gefällte Eisenoryd. Auf die Unauflöslichkeit dieses benzoesauren Salzes gründet sich die Scheidung des Eisenorydes von mehreren andern Dryden, wie z. B. vom Mangan-, Nickel- und Zinkoryd, ja selbst vom Eisenorydul, welche mit jenem zugleich in Auflösung sich befinden, und durch Zugabe eines auflöselichen ganz neutralen benzoesauren Salzes davon geschieden werden können. Nach Hisinger, welcher diese Scheidungsart zuerst empfahl, wird das benzoesaure Eisenoryd durch kochendes Wasser zer-

setzt, in ein unlösliches basisches und lösliches saures Salz man darf daher den Niederschlag nur mit kaltem Wasser waschen. Will man das große Volum des Niederschlags etwas vermindern, so darf man nur Ammoniak darauf gießen, welches ihm den größten Theil seiner Säure entzieht, und ihn dunkler färbt.

Das saure benzoesaure Eisenoryd ist löslich und krystallisirt durch Abdampfen.

Benzoesaures Zinn. Dieses Salz ist im Wasser wenig löslich.

Benzoesaures Zink bildet verwitterbare Nadeln welche im Wasser und in Alkohol auflöslich sind.

Benzoesaures Nickel. Es sind blättrige blaßgrün Krystalle, welche an der Luft verwittern und im Wasser sowie im Alkohol sich leicht auflösen.

3028. Benzoesaures Spießglanzoryd. Es bildet weiße, blätterige Krystalle, welche luftbeständig sind, und sich im Wasser und Alkohol auflösen.

Benzoesaures Kupferoryd. Dieses Salz erscheint in dunkelgrünen Krystallen, welche im Wasser sehr wenig löslich, im Alkohol aber ganz unlöslich sind.

Benzoesaures Blei. Es bildet blättrige, luftbeständige Krystalle, welche im Wasser leicht löslich sind, und auch vom Alkohol noch aufgenommen werden. In der Hitze verlieren sie die Hälfte ihres Wassergehaltes, halten aber dann die andere Hälfte hartnäckig zurück; es schmilzt endlich und zerfällt sich zuletzt bei noch höher gesteigerten Hitzegraden. Das krystallisirte benzoesaure Blei enthält:

1 At. Benzoesäure	1433,78	46,95
1 At. Bleioryd	1394,60	45,67
4 At. Wasser	225,60	7,38
		<hr/> 3050,38	<hr/> 100,00

Wird das Salz mit Ammoniak zusammengebracht, so verwandelt es sich in Drittel benzoesaures Blei.

3029. Benzoesaures Silber. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft und das also bereitete Salz erscheint krystallinisch, wenn man es in heißem Wasser zerührt; ja in einer hinreichenden Menge Wassers würde es

sch sogar auflösen. Es bildet längliche glänzende Blättchen, welche kein Wasser enthalten. Im Feuer schmilzt es unter Aufblähen, zerfällt sich und hinterläßt reines Silber. Es besteht aus:

1 Mr. Benzoesäure . . .	1433.78	49.70
1 Mr. Silberoxyd . . .	1450.60	50.30
	<hr/>	<hr/>
	2884.38	100.00

Benzon.

3030. Destillirt man benzoesauren Kalk, so erzeugt sich nahe beim Rothglühen desselben ein braunes, schweres Del, welches überdestillirt; als Rückstand bleibt dann kohlen-saurer Kalk. Das übergegangene Del enthält Benzon, Doppelt-Kohlenwasserstoff und Naphthalin.

Um den Doppelt-Kohlenwasserstoff abzuscheiden, erwärmt man das Destillationsprodukt längere Zeit im Wasserbad; der Kohlenwasserstoff, welcher bei 86° kocht, verflüchtigt sich dann. Wird nichts mehr abgeschieden, so setzt man die Destillation über freiem Feuer fort, und erhält dann bald Wasser, und ein minder dunkelfärbiges aber schwereres Del, als das rohe Destillationsprodukt war, welches wenigstens erst bei 250° kocht. Es ist dieß im Gemenge von Benzon und Naphthalin. Die letztere Substanz kann man zwar nicht vollständig, aber doch wenigstens größtentheils abscheiden, wenn man dieß Del längere Zeit einer Kälte von 20° aussetzt, das Naphthalin krystallisirt und das Benzon, welches liquid bleibt, läßt sich leicht mittelst eines kleinen gläsernen Stechhebers (Pipette) herausheben.

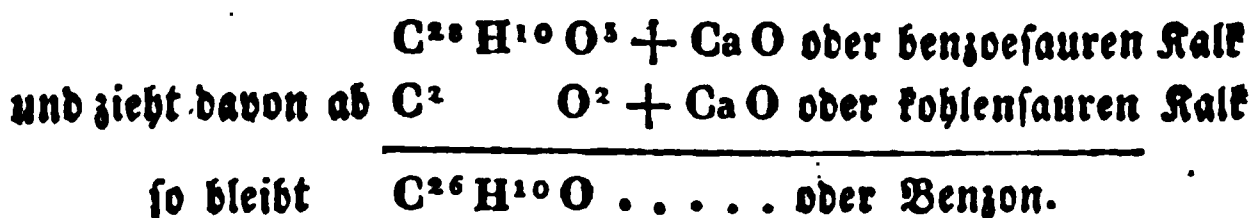
Das Benzon ist ein nicht sonderlich dickes Del, welches im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber gelblich erscheint; es riecht brenzlich, aber nicht unangenehm, ist leichter als Wasser und kocht erst bei einer Temperatur, die 250° noch übersteigt, und erfordert hierzu also einen höheren Hitze-grad als die Benzoesäure.

Es widersteht der Einwirkung der Salpetersäure und des Kali's, die Schwefelsäure aber färbt es, selbst in der Kälte, braun und zerlegt es vollständig. Das Chlor bildet mit ihm, selbst im gewöhnlichen Tageslichte, Salzsäure und ein krystallisirtes Produkt.

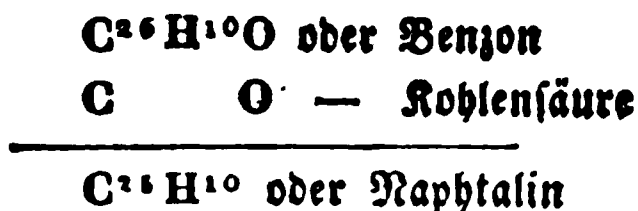
Das Benzon enthält:

C^{26}	—	994,7	86,5
H^{10}	—	62,5	5,4
O	—	100,0	8,1
		1157,2	100,0

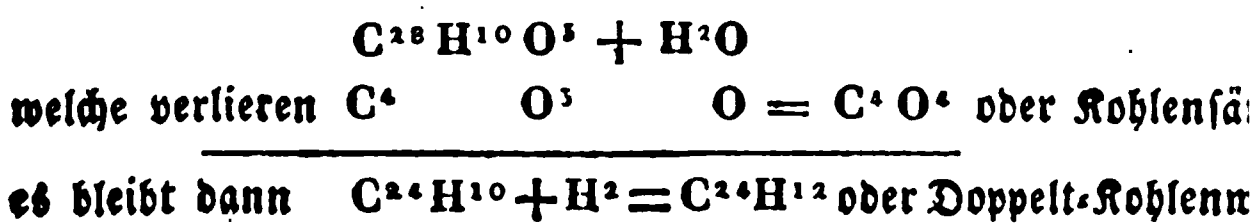
Es leuchtet von selbst ein, daß die Reaction, w
den benzoesauren Kalk in Benzon verwandelt, genau
selbe ist, welche den essigsauren Kalk in Aceton umwan
denn setzt man



Die Erzeugung des Naphthalins, welches das Be
begleitet, ist leicht erklärlich. Nehmen wir z. B. an, daß
der Einwirkung des Kalkes ausgesetzte Benzon den noch
gen Sauerstoff verliert, indem dieser zur Bildung der
lensäure dient, so hat man



Die Bildung des Doppelt-Kohlenwasserstoffes ist
minder leicht erklärlich. Da der benzoesaure Kalk W
enthält, so ist anzunehmen, daß dieses Wasser bei der
action mitwirkt. Man hat demnach



Alle diese Thatsachen wurden von Peligot beob
tet. Mitscherlich hat gleichzeitig gefunden, daß durch
stillation der Benzoesäure mit dem drei- oder vierfachen
nicht gelöschten Kalk's reiner Doppelt-Kohlenwasserstoff

*) Mitscherlich nennt diesen Doppeltkohlwasserstoff Benzin. Es i
klare farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, angenehmen äthe

gebildet wird, was nach dem Vorhererwähnten keiner weite-
ren Erklärung bedarf.

Benzoyl.

3031. Benzoyl nannten Liebig und Wöhler ein
noch hypothetisches Radical, welches ich dem Kohlenoxyd
vergleiche, mit dem es in seinen Hauptreactionen viel Aehn-
lichkeit hat. Es würde bestehen aus



Ob schon die Existenz eines solchen Radicals noch nicht
erwiesen ist, so werden die folgenden Thatsachen doch sehr
leicht erklärlich, wenn wir diese Annahme unverändert gelten
lassen.

Das reine Benzoyl ist noch nicht dargestellt worden. *)
Seine Verbindung mit Wasserstoff existirt in dem ätherischen
Öle der bittern Mandel oder des Kirschlorbeers verbunden
mit Blausäure, welche darin in constantem Verhältniß vor-
handen ist. Man sucht zuerst diese Wasserstoffverbindung
sich zu verschaffen, weil mit deren Hilfe alle übrigen Benz-
oylverbindungen sich darstellen lassen.

Geruche; es hat ein specif. Gewicht von 0,86 und Kocht bei 66 Graden. In
Eis gestrüt wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei
7 Grad wieder liquid wird. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, aber
im Wasser nur sehr wenig auf. Von concentrirter Schwefelsäure und an-
dern starken Säuren wird es nicht verändert, und kann selbst mit denselben
destillirt werden. Das Benzol besteht aus 92,46 Kohlenstoff und 7,55 Wasser-
stoff und bildet eigenthümliche Verbindungen, wenn man es mit wasserfreier
Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure etc. zusammenbringt. (S. Mit-
scherlich's Lehrbuch d. Chemie, 2te Aufl. Bd. I. S. 661.)

H. u. G.

*) Neuerlichst hat Laurent das Benzoyl wirklich isolirt dargestellt, und zwar
aus einer harigen Substanz, die bei Destillation des Bittermandelöls erhal-
ten wurde. Diese Harigschubstanz zeigte sich nur ein einziges Mal und zwar in
der Vorlage, als man bei Rectification des Bittermandelöls Brunnenwasser
statt Gemeinwasser anwendete.

Laurent hat darin drei Substanzen gefunden, und zwar ein Öl,
welches Bittermandelöl enthält, dann Benzoin und einen neuen krystalli-
schen Körper, das Benamid, welches dem Benzanilid (3038) ähnlich zusam-
mengesetzt ist. Betrachtet man nämlich das Benamid, seiner Mischung nach,

3032. Benzoyl-Wasserstoff. Das ätherische Del des Kirschlorbeers und der bitteren Mandeln ist folgendermaßen zusammengesetzt:



Der letzte Ausdruck dieser Formel ist Blausäure, welche man abscheiden muß. Gewöhnlich wendet man Bittermandelöl an. Man mischt dieses Del mit Kalihydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür; nachdem das Gemenge stark geschüttelt worden ist, wird es destillirt. Alles Del geht mit dem Wasser über, ist aber nun gänzlich von Blausäure gereinigt. Man scheidet es mittelst einer Pipette und rectificirt das Del auf Reue mit frisch ausgeglühtem, gelöschtem Kalk. Das auf solche Weise erhaltene und von Wasser und Blausäure oder auch Benzoesäure befreite Del ist vollkommen farblos und klar. Es ist Benzoyl-Wasserstoff; es bricht das Licht stark, unterscheidet sich, dem Geruche nach, wenig von dem ursprünglichen Del, und besitzt einen brennenden gewürzhaften Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 1,043 und sein Siedepunkt übersteigt noch 200°. Es entzündet sich leicht und brennt mit weißer rußender Flamme.

Leitet man es durch eine rothglühende Glasröhre, so zersetzt es sich nicht. An der Luft, so wie im feuchten oder trockenen Sauerstoff verwandelt es sich vollständig in krySTALLisirte Benzoesäure; diese Umwandlung erfolgt noch schneller unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, indem sie schon nach einigen Augenblicken beginnt. An der Luft und bei Ein-

entsprechend dem neutralen benzoesauren Ammoniak, so entspricht das Benzimid dem sauren benzoesauren Ammoniak.

Das Benzoyl wurde isolirt dargestellt, indem Laurent Chlorgas in geschmolzenes Benzoin strömen ließ. Es bildete sich Salzsäure und Benzoyl. Dieses besitzt folgende Eigenschaften: es ist gelblich, geruch- und geschmacklos schmelzbar und verflücht sich unzersezt. Zwischen 90 und 92 Grad erstarrt die geschmolzene Substanz zu einer festen faserigen Masse, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich aber im Alkohol und Aether ist. Es entzündet sich, auf einem Platinblech erhitzt, und brennt mit rother, rußender Flamme.

Bei der Zerlegung stimmte das Resultat ganz mit der aus den Benzoylverbindungen früher schon berechneten Zusammensetzung überein. (G. Voggendorffs Annalen, Bd. 36. 497. u. n. e.)

nkung des Wassers und Kali's erhält man benzoesaures Kali. Stellt man diesen Versuch über Quecksilber an, so beweist das Aufsteigen des Metalls, daß Sauerstoff abforbirt wird.

Durch die wasserfreien Alkalien wird es nicht verändert; die Hydrate derselben aber verhalten sich ganz verschieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausschluß der Luft mit Kalihydrat, so bildet sich benzoesaures Kali, und reines Wasserstoffgas entbindet sich. Bringt man den Benzoyl-Wasserstoff mit einer Auflösung des Kali's in Alkohol, oder mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, zusammen, so löst es sich schnell darin auf und es bildet sich bei verhindertem Luftzutritt ein benzoesaures Salz, welches in krystallinischen Blättchen niederfällt, sobald man das Kali hinzugiebt. Gießt man Wasser darauf, so löst sich das Salz auf, und es scheidet sich ein blättriger Körper aus, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Der Benzoyl-Wasserstoff löst sich unverändert in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf. Erhitzt man die letztere Auflösung, so wird sie purpurroth, dann schwarz und entbindet endlich schweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf diesen Körper, und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Wasserstoff besteht aus

C ¹²	—	1071,28	79,57
H ¹	—	75,00	5,56
O ⁸	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. Chlorbenzoyl. Läßt man trocknes Chlorgas durch Benzoyl-Wasserstoff streichen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark; es findet eine Gasabsorption und Entbindung von Salzsäure statt. Sobald die Bildung der Salzsäure langsamer vor sich geht, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, in Folge des in der Auflösung bleibenden Chlors; durch einfaches Kochen aber läßt sich der Gasüberschuß wieder verjagen. Wenn gleich man die Flüssigkeit kochen läßt, und der Gasstrom noch hineinstreicht, so tritt doch ein Zeitpunkt

ein, in welchem die Entbindung der Salzsäure aufhört; das Chlorbenzoyl bleibt nun rein in dem Gefäße zurück.

Diese Chlorverbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,195 specifischem Gewicht. Sie hat einen eigenthümlichen, außerordentlich durchdringenden Geruch, welcher die Augen stark reizt, und dem Rettiggeruche ähnelt. Sie siedet erst bei höheren Hitze-graden, ist entzündlich und brennt mit rußender Flamme, die am Rande grün erscheint.

Anfänglich fällt dieses Chlorid im Wasser zu Boden, ohne sich aufzulösen; nach längerer Zeit aber, oder wenn es gelocht wird, zerfällt es sich jedoch gänzlich, indem es krystallisirte Benzoesäure und Salzsäure liefert. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es längere Zeit feuchter Luft aussetzt. Läßt man einen Strom von Chlorgas in ein Gemenge von Benzoyl, Wasserstoff und Wasser treten, so verschwindet das Del und es bleibt eine krystallinische Masse von Benzoesäure zurück.

Das Chlorbenzoyl kann über wasserfreien Baryt oder Kalk unverändert destillirt werden. Mit einem Alkali und Wasser erhitzt, verwandelt es sich schnell in Chlormetall und benzoesaures Kali. Es enthält dieses Chlorid:

28 At. Kohlenstoff	1070,18	60,02
10 At. Wasserstoff	62,50	3,51
2 At. Sauerstoff	200,00	11,55
2 At. Chlor	442,64	24,92
	<hr/>	
	1775,32	100,00

Das Chlorbenzoyl löst unter Mitwirkung der Wärme Phosphor und Schwefel auf, welche Körper beim Erkalten wieder daraus krystallisiren. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, ohne darauf zu reagiren; mit starrem Chlorphosphor in Berührung gebracht, erhitzt es sich stark, erzeugt flüssigen Chlorphosphor und einen ölartigen Körper von durchdringendem Geruch, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Chlorbenzoyl mischt sich ferner in jedem Verhältnisse mit Alkohol. Das Gemenge erhitzt sich nach und nach,

Benzoyl

erlang des Wassers und Kali's erhält man
 Kali. Stellt man diesen Versuch über Que-
 silber, so beweist das Aufsteigen des Metalls, daß Sauer-
 stoff entweicht wird.

Durch die wasserfreien Alkalien wird es
 zerlegt; die Hydrate derselben aber verhalten sich gän-
 zlich verschieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausschluß
 von Luft mit Kalihydrat, so bildet sich benzoësaures Kali, und
 Wasserstoffgas entbindet sich. Bringt man es
 mit Wasserstoff mit einer Auflösung des Kali's in Aether
 mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt
 worden ist, zusammen, so löst es sich schnell darin
 und es bildet sich bei verhindertem Luftzutritt ein
 Salz, welches in krystallinischen Blättchen niederfällt
 man das Kali hinzugeibt. Gießt man Wasser
 über das Salz auf, und es scheidet sich ein
 Niederschlag aus, der noch nicht näher untersucht worden.

Der Benzoyl-Wasserstoff löst sich unverän-
 dert in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf.
 In der letzteren Auflösung, so wird sie purpurroth, und
 entbindet endlich schweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf diesen Körper,
 und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Wasser-
 stoff besteht aus

C ²⁴	—	1071,28	79,57
H ¹²	—	75,00	5,56
O ²	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. Chlorbenzoyl. Läßt man trocknes Chlorgas
 durch Benzoyl-Wasserstoff streichen, so erhitzt sich die Flüssig-
 keit stark; es findet eine Gasabsorption und Entbindung
 von Salzsäure statt. Sobald die Bildung der Salzsäure
 langsamer vor sich geht, so färbt sich die Flüssigkeit gelb,
 in Folge des in der Auflösung bleibenden Chlors; durch ein-
 faches Kochen aber läßt sich der Gasüberschuß wieder ver-
 jagen. Wenn gleich man die Flüssigkeit kochen läßt, und
 der Gasstrom noch hineinstreicht, so tritt doch ein Zeitpunkt

Benzoyl.

...benzoyl. Diese Verbindung scheint nicht
 ...Einwirkung des Jods auf Benzoyl-Wasserstoff
 ...werden zu können; aber man erhält
 ...Jodkalium mit Chlorbenzoyl erhitzt. Es
 ...flüssigkeit, welche beim Erkalten eine
 ...von gleicher Farbe bildet. Die Auflösung
 ...merkwürdiges Jod zurück. Im reinen Zustande
 ...kristallisiert in Tafeln und schmilzt leicht
 ...erweicht, indem es etwas Jod entbindet.
 ...Wasser und den Alkohol, wie die vorigen.
 ...auch hinsichtlich seiner Brennbarkeit, und
 ...große Ähnlichkeit mit der vorigen Verbindung.
 ...Jodid muß enthalten:

C.	—	1071,28	36,77
H.	—	62,50	2,14
O.	—	200,00	6,86
N.	—	1579,50	54,23
		<hr/>	
		2913,28	100,00

...Benzoyl. Man erhält es durch
 ...Benzoylchlorid mit fein pulverisirtem Schwefel
 ...als ein Del, welches zu einer weichen
 ...Masse erstarrt, und einen unangenehm
 ...an den Schwefel erinnert. Durch Kochen
 ...es nicht zersetzt zu werden; beharrt
 ...einer kochenden Alkalilösung, ist
 ...jedoch sehr langsam, in Benzoyl-
 ...Kalium. Es ist entzündlich, brennt
 ...Flamme und bildet dabei schweflichte
 ...wird es nicht zersetzt.

...Phosphor
 ...wieder dar-
 ...nächst mit
 ...starrem Ge-
 ...stark, eigent-
 ...Körper von d.
 ...untersucht wor-

...Benzoyl muß bestehen aus:

—	1071,28	69,77
—	62,50	4,06
—	200,00	13,03
—	201,16	13,14
	<hr/>	
	1534,94	100,00

Das Chlori-
 nis mit Alkohol.

...Benzoyl. Der Benzoyl-Wasserstoff kann
 ...auflösen und dessen Geruch anneh-

nach einigen Minuten wird die Hitze so stark, daß die Flüssigkeit kocht, und dicke Nebel von Salzsäure ausstößt; man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich Benzoeäther ab, dessen Bildung sehr leicht erklärbar ist.

Behandelt man das Chlorbenzoyl mit einem Bromid, Iod, Sulphurid oder Cyanid, so findet ein Austausch der Radicale statt; es bildet sich einerseits Chlormetall und andererseits eine Verbindung von Benzoyl mit Brom, Iod, Sulfur oder Cyan, und diese ist dann dem Chlorbenzoyl ähnlich zusammengesetzt.

3034. Brombenzoyl. Es bildet sich diese Verbindung unmittelbar, wenn man Benzoyl-Wasserstoff mit Brom reagiert. Das Gemenge erhitzt sich und entbindet dicke Nebel von Bromwasserstoffsäure; durch Erwärmen läßt sich diese, wie das überschüssige Brom leicht austreiben. Dieses Bromid bildet eine weiche, bey gewöhnlicher Temperatur halbfestige Masse, in der sich große krystallinische, bräunlich gefärbte Nadeln befinden. Es schmilzt schon bei gelinder Wärme zu einer braungelben Flüssigkeit, und riecht fast wie das Chlorid, aber viel schwächer und etwas gewürzhaft. An der Luft raucht es schwach; durch Erhitzen aber entwickeln sich sehr dichte Dämpfe. Es ist entzündlich und brennt mit einer rußenden Flamme.

Vom Wasser wird es langsam zersetzt. Erhitzt man es in dieser Flüssigkeit, so behält es das Ansehen eines bräunlichen Oels, und erst nach lange fortgesetztem Kochen zersetzt es sich in Bromwasserstoff- und Benzoesäure; es löst sich leicht in Alkohol und Aether auf, ohne zersetzt zu werden. Nach Abdampfen läßt es sich daraus wieder als krystallinische Masse abscheiden. Dieses Bromid muß bestehen aus:

C ²⁰	—	1071,28	46,34
H ¹⁰	—	62,50	2,70
O ²	—	200,00	8,65
Br ²	—	978,30	42,31
		<hr/>	
		2312,08	100,00

nicht mit dem Ammoniak in Berührung kommen läßt. Man muß deshalb die Masse wiederholt aus dem Gefäße nehmen, sie auspressen, um dann aufs Neue den noch unberührten Theil der Wirkung des Gases auszusetzen.

Um das Benzamid rein darzustellen, wäscht man zuerst die erhaltene weiße Masse mit kaltem Wasser und löst das rückständige Benzamid in heißem Wasser auf, aus welchem es beim Erkalten wieder krystallisirt. Hat man das Ammoniakgas nicht durch Kalihydrat vollkommen getrocknet, bildet das feuchte Gas mit dem Chlorbenzoyl eine entsprechende Menge benzoesaures Ammoniak, und man erhält das weniger Benzamid.

Hat man das Chlorbenzoyl nicht vollkommen mit Ammoniak gesättigt, so zerfällt das gebildete Benzamid in kaltem Wasser entweder theilweise oder gänzlich, je nach Menge von Chlorbenzoyl, welche frei blieb, so wie nach Menge Salzsäure und Benzoesäure, welche daraus hervorgehen.

Enthält endlich das angewendete Chlorbenzoyl noch etwas Chlor aufgelöst, so bildet das Ammoniak einen öligen Körper von aromatischem Geruche, der dem des Bittermandelöls ähnlich ist. Das Benzamid, welches man erhält, schmilzt noch ehe es sich im warmen Wasser auflöst, gleich einem Oel. Es sondert sich aufs Neue aus der Auflösung in Deltropfen ab, welche nach einiger Zeit starr werden. Das reine Benzamid bietet beim Krystallisiren eine merkwürdige Erscheinung dar. Läßt man nämlich die kochende Auflösung schnell erkalten, so bildet sie glänzende Krystalle, welche dem chlorfauren Kali ähneln. Erkalte im Gegentheil eine concentrirte Auflösung langsam, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weißen Masse, welche aus seidenglänzenden, nabelförmigen Krystallen besteht, die dem Coffein ähnlich sind. Ein oder mehrere Tage nachher, ja zuweilen schon nach Verlauf von einigen Stunden bilden sich in der Masse einige kleine Höhlungen, welche ein oder mehrere, wohl ausgebildete Krystalle enthalten, die auf Kosten jener feinfaserigen Krystalle sich gebildet haben. Diese Umwandlung verbreitet sich bald über die ganze Masse.

Das Benzamid krystallisiert in geraden rhomboidalen Tafeln, deren spitze Kanten der Länge nach abgestumpft sind. Auf der Abstumpfungsfäche bemerkt man parallele Blätterausgänge. Die Krystalle haben Perlmutterglanz, sind leicht und schwimmen wie eine Fettsubstanz auf dem Wasser. Bei 115°C schmilzt das Benzamid zur klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen körnigen Masse. Bei stärkerem Erhitzen kocht sie unverändert über. Die Dämpfe riechen etwas nach Mandelöl. Es entzündet sich leicht und brennt mit blauer Flamme.

Das krystallisierte Benzamid ist in kaltem Wasser fast unlöslich; dagegen löst es sich leicht in Alkohol, so auch in kochendem Schwefeläther auf, woraus es beim Erkalten wieder in regelmäßigen Krystallen anschießt. Wird es mit Aetzalkali bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, so liefert es keine Spur von Ammoniak. Die Aufkochen desselben werden in der Kälte weder von Eisensalzen noch von irgend andern Metallsalzen gefällt. Kocht man Benzamid aber mit einer Aetzalkalilösung, so entbindet es viel Ammoniak, und es bildet sich benzoesaures Kali.

Wird das Benzamid durch Kochen mit einer starken Säure aufgelöst, so erzeugt sich viel Benzoesäure und ein Ammoniaksalz. Wendet man konzentrierte Schwefelsäure an, so sublimirt sich die neuentstehende Benzoesäure. Durch bloßes Erhitzen mit Wasser findet diese Zersetzung des Benzamids in Benzoesäure und Ammoniak statt.

Das Benzamid ist zusammengesetzt aus:

28 At. Kohlenstoff . .	1070,11	69,73
14 At. Wasserstoff . .	87,36	5,69
2 At. Sauerstoff . .	177,03	11,53
2 At. Stickstoff . .	200,00	13,05
	<hr/>	
	1534,50	100,00

Die Mischung des Benzamids kann also ausgedrückt werden durch $\text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^2 + \text{Az}^2\text{H}^4$, welche, indem Wasser der H^2O zersetzt wird, Benzoesäure $\text{C}^{28}\text{H}^{10}\text{O}^3$ und Ammoniak Az^2H^6 gerade wie das Dramid geben kann.

Wird das Benamid mit einem Ueberschusse von Aetbaryt erhitzt, so findet eine Schmelzung statt. Der Bar scheint sich in Hydrat zu verwandeln; es entbindet sich Ammoniak, und zugleich geht ein öliges Produkt über, welches farblos und leichter als Wasser ist, in welchem es sich nicht löst. Es besitzt einen aromatischen süßlichen Geruch, ähnelnd dem des Chlorkohlenstoffs, und zeichnet sich durch einen genthümlichen süßen, fast zuckerigen Geschmack aus. Das Del brennt mit heller Flamme, und erleidet weder durch ätzenden Alkalien, noch durch die konzentrirten Säuren eine Veränderung. Man kann sogar Kalium bei gelinder Hitze darin schmelzen. Dieselbe Substanz wird in beträchtlicher Menge auch gebildet, ohne jedoch von Ammoniak begleitet zu seyn, wenn man das Benamid mit Kalium schmelzt; hierbei scheint letzteres gänzlich in Cyankalium verwandelt zu werden.

Erhitzt man Benamid Dampf in einer engen rothglühenden Röhre, so zerfällt es sich in geringer Menge, ohne daß sich eine Spur von Kohle absetzt. Der größte Theil aber geht unzerseht über und zwar gemengt mit einem Theil des obenerwähnten süßen Dels.

B e n z o i n .

3039. Dieser schon von Stange beobachtete Körper wurde früher in den chemischen Lehrbüchern als Kamphor oder Kampher des ätherischen Bittermandelöls aufgeführt.

Es bildet sich unter verschiedenen Umständen in dem Bittermandelöl und man erhält es, indem man dieses über Aetkali rektifizirt; es bleibt dann auf der Oberfläche des Kali's. Bringt man Bittermandelöl mit einer konzentrirten Auflösung von Aetkali zusammen und hindert den Luftzutritt, so findet man dasselbe nach einigen Wochen in eine Benzoinmasse verwandelt. Auch kann man diese Substanz bereiten, wenn man Bittermandelöl in Wasser auflöst bis zu dessen Sättigung, und dann der Auflösung etwas Aetkali beimischt. Man findet dann, daß das Benzoin schon nach einigen Tagen in zarten nadelförmigen Krystallen ausgesetzt hat.

Man erhält unter diesen verschiedenen Umständen ein oberwähntes gelb gefärbtes Benzoin, welches durch Aufkochen in kochendem Schwefeläther und Behandeln mit thierischer Kohle, durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz rein farblos dargestellt werden kann.

Das Benzoin erscheint in durchsichtigen, stark glänzenden säulenförmigen Krystallen. Es ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 120° zu einem farblosen Liquidum, beim Erkalten wieder eine strahlenförmige Krystallmasse. Erhitzt man es stärker, so kocht es und destillirt über; es entzündet sich leicht und brennt mit heller, rußender Flamme. Kaltem Wasser ist es unlöslich; dagegen löst es sich etwas im warmen Wasser auf, und scheidet sich daraus wieder beim Erkalten in nabelförmigen Krystallen ab. Der Siedepunkt in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Temperatur davon auf.

Es wird weder durch Salpetersäure, noch durch eine heisse Aepfelsäurelösung angegriffen; die Schwefelsäure regnet liefert damit eine violette Auflösung, welche bald grau wird, und beim Erhitzen sich dunkelgrün färbt; es entsetzt sich dann schwefelige Säure, und die Masse wird endlich ganz schwarz. Die Eigenschaften dieses Körpers bieten wenig Interesse dar; allein seine Zusammensetzung ist ihn besonders merkwürdig. Er enthält

C ¹²	—	1071,28	79,079
H ¹²	—	75,00	5,688
O ⁸	—	200,00	15,233
		<hr/> 1346,28	<hr/> 100,000

Es ergibt sich hieraus, daß das Benzoin isomerisch mit dem Benzoylwasserstoff ist.

Uebergießt man diese Substanz mit Brom, so erwärmt sich bis zum Kochen und entbindet viel Bromwasserstoff. Nachdem man diese, so wie das überschüssige Brom durch Erhitzen verjagt hat, findet man das Benzoin in ein dickflüssiges Liquidum verwandelt, welches nach Brombenzoyl riecht, aber nicht, wie dieses erstarrt. Das kochende Wasser, wenn es diese Verbindung zersetzt, scheint es jedoch nur auf-

serordentlich langsam zu thun. Die Aetzkalkauflösung greift es zwar an, aber nur schwierig; fügt man zu dieser alkalischen Auflösung Salzsäure; so setzen sich Krystalle ab, welche keine Benzoesäure zu seyn scheinen, aber ebenso wenig ein verändertes Benzoin seyn können, weil sie sich leicht in Aetzkalk auflösen.

Man hat vergebens versucht, das Benzoin mit Wasserstoff zu verbinden. Schmelzt man es übrigens mit Kaliumbrat, so liefert es Benzoesäure und Wasserstoffgas, welche frei wird. Die weingeistige Auflösung von Aetzkalk färbt sich purpur, indem sie das Benzoin auflöst, welches auf's Neue sich daraus wieder als blätterig-krySTALLINISCHE Masse abscheidet. Wird diese Alkoholanflösung mit Wasser behandelt, erhält man eine milchige Flüssigkeit, welche, wenn man sie nach dem Erhitzen wieder erkalten läßt, nadelförmige Krystalle absetzt, welche reines Benzoin sind.

Hippursäure.

Synon. Lat. Acidum hippuricum. Franz. Acid hippurique.

— Nouvelle, Journal de medicine 1777. — Fourcroy und Baquelin, Scherer Journ. II, 432. — Chevreul Ann. d. Chim. LXVII, 302. — Siefe, Scherer's Journ. VIII, 170. — Liebig, Poggend. Ann. XVII, 389. Dumas und Peligot, Ann. d. Ch. et de Ph. t. 57.

3040. Nachdem Nouvelle die Existenz oder die Bildung der Benzoesäure im Pferdeharn erkannt hatte, so fand man später, daß diese Beobachtung sich auf den Harn aller grasfressenden Thiere ausdehnen läßt. Scheele und nach ihm Fourcroy und Baquelin, Thénard, Prout haben dargethan, daß dieselbe Säure sich im Urin der Menschen findet. In der neuesten Zeit hatte Liebig, der die Säure aufs Neue untersuchte, gezeigt, daß man bisher eine besondere stickstoffhaltige Säure verkannt habe, welche wirklich im Harn existirt, und welche sich sehr leicht in Benzoesäure verwandelt. Diese stickstoffhaltige Säure nannte er Hippursäure.

Der Pferdeharn wird gewöhnlich zur Darstellung derselben angewendet. Man dampft diesen Harn ab und mengt ihn mit einem schwachen Ueberschuß von Salzsäure; hierauf erhält man nach einiger Zeit einen bräunlich-gelben krystallinischen Niederschlag von eigenthümlichem unangenehmen Geruch, der nicht durch bloßes Umkrystallisiren weggeschafft werden kann. Man kocht dieses Produkt mit thierischer Kohle, bis die filtrirte Flüssigkeit entfärbt ist. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich große, weiße, halbdurchsichtige, leichtzerbrechliche Krystalle ab, welche reine Hippursäure sind.

Diese Säure schmilzt in der Hitze, zerfällt sich, und wird schwarz; zugleich sublimirt sich Benzoesäure; es entwickelt sich ein sehr charakteristischer Geruch nach bitteren Mandeln und es bleibt viel poröse Kohle zurück. Ist die Säure nicht sehr rein, so färbt sich der Sublimat schon violett. Mengt man die Säure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Kalihydrat und erhitzt sie, so entbindet sich viel Ammoniak und ein flüchtiges Del.

Die Schwefelsäure löst die Hippursäure bei 120° leicht auf, ohne sich schwarz zu färben; durch Wasser aber wird sie aus dieser Auflösung unverändert wieder gefällt. Wird sie mit Schwefelsäure noch über 120° erhitzt, so erhält man zugleich schweflige Säure und Benzoesäure. Diese Säure löst sich ebenso leicht in Salpetersäure auf, verwandelt sich aber in der Siedhitze dann gänzlich in Benzoesäure, wobei sie kaum Spuren von salpetriger Säure oder Kohlensäure entwickelt. In warmer Salzsäure ist sie gleichfalls auflöslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Von einer Chlorauflösung in Wasser wird sie nicht angegriffen, kocht man sie aber mit einem großen Ueberschuß von Chlorkalk, so wird sie in Benzoesäure verwandelt.

Der durch Schmelzen der trocknen Hippursäure sich bildende krystallinische Sublimat wird zur Bereitung der Benzoesäure angewendet. Man löst ihn in heißem Wasser auf; die Auflösung enthält dann Ammoniak und giebt, nachdem sie mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzsäure gemengt worden, beim Erkalten weißglänzende, blätterige Krystalle.

Fourcroy und Bauquelin schlugen vor, um der aus dem Thierharn gewonnenen Bezoessäure den Benzoe-Geruch zu ertheilen, sie mit $\frac{1}{8}$ Benzoeharz zu sublimiren.

3041. Die wasserfreie Hippursäure, so wie sie im hippursäuren Silber existirt, scheint zu enthalten:

C ³⁶	—	1377, 36	63, 93
H ¹⁶	—	100, 00	4, 64
Az ²	—	177, 02	8, 21
O ⁶	—	500, 00	23, 22

		2154, 38	100, 00
--	--	----------	---------

Die krystallisirte Hippursäure enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser und besteht sonach aus

C ³⁶	—	1377, 36	60, 76
H ²²	—	112, 50	4, 96
Az ²	—	177, 02	7, 80
O ⁶	—	600, 00	26, 38

		2266, 88	100, 00
--	--	----------	---------

Nach Liebig wäre die Hippursäure von selbst schon wasserfrei, und würde bei Vereinigung mit Basen kein Wasser mehr verlieren. Das hippursäure Silber würde dann enthalten: 61,0 und 39,0 Basiß.

Die stöchiometrische Formel der Säure wäre dann, sowohl im freien, als im gebundenen Zustande: C³⁶H¹⁸Az²O⁶, oder diejenige, welche Peligot und ich für die freie Säure gegeben haben.

Fourcroy und Bauquelin, Scheele und andere Chemiker haben die Hippursäure verkannt, und sie für Bezoessäure gehalten.

Ich glaube, daß dieser Umstand nicht zufällig ist, sondern vielmehr daher rührt, daß der Harn von verschiedenen Pferden, auf gleiche Weise behandelt, bald Bezoessäure, bald Hippursäure liefert. Es wäre sonach nicht auffallend, wenn die erste dieser Säure zuweilen schon gebildet in dem Harne vorhanden wäre.

3042. Hippursäure Salze, oder Hippurate. (Hippurates). Die Hippursäure löst die meisten Metalle

oxyde leicht auf. Die unlöslichen Verbindungen fällen die Eisenoxydaufösungen rostgelb, und das salpetersäure Silber und das Quecksilberoxydul in weißen käsigen Flocken.

Neutrales hippursäures Ammoniak. Es krystallisirt nur schwierig; das saure Salz dagegen krystallisirt sehr leicht. Wird das neutrale Salz abgedampft, so verflüchtigt sich Ammoniak daraus. Bis zur Trockne erhitzt, schmilzt es und wird rosenfarb; wird der Rückstand in heissem Wasser aufgelöst und wieder erkältet, so liefert er eben so gefärbte Krystalle, welche sich übrigens ganz wie Hippursäure verhalten.

Hippursäures Kali, Natron, Magnesia. Diese Salze sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Hippursaurer Baryt und Strontian. Kocht man die Säure mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen gallertartig wird; läßt man sie erkalten, so bildet sie konische Massen, welche so weiß wie Porzellan sind, und in kurzer Zeit vollkommen runzlich werden. Diese weiße Masse schmilzt, nachdem sie unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet worden, bei gelinder Hitze ohne Gewichtsverlust, und giebt eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten durchsichtiges Glas liefert. Löst man dieses basische Salz im Wasser auf, und giebt verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so erhält man durch Abdampfen weiße durchsichtige Blätter von neutralem hippursäurem Baryt.

Hippursaurer Kalk. Man bereitet ihn durch Erhitzen der Säure mit kohlensaurem Kalk; er krystallisirt beim Erkalten in schiefen und geschobenen Säulen, und beim Abdampfen in glänzenden Blättern. Das Salz löst sich in 18 Theilen kalten, oder in 6 Theilen kochenden Wassers auf; es schmeckt bitter und stechend.

Hippursäures Bleioxyd. Erhitzt man Bleioxyd mit Wasser und Hippursäure, so löst es sich theilweise auf; ein anderer Antheil aber bildet eine zähe Masse, welche auf dem Boden des Gefäßes bleibt, sich zersetzt und leicht schwarz
b, selbst wenn es unter Wasser ist. Der aufgelöste An-
ein basisches Salz, welches beim Abdampfen auf der

Oberfläche der Flüssigkeit eine zähe, glänzende Haut bilden. Bei hinlänglicher Konzentration erstarrt jene endlich zu einer weißen Masse.

Das Neutralsalz erhält man, indem man eine Auflösung eines Bleisalzes mit einem hippursäuren Gemengt. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in nabelspitzen seidenglänzenden Krystallen ab, welche beim Trocknen weich werden und Perlmutterglanz annehmen; in trockener Luft werden sie undurchsichtig und weiß. Das Salz ist in 5 bis 6 Theilen kalten Wassers löslich.

Hippursäures Kupfer, Kobalt und Nickel. Die Kobalt- und Nickelsalze werden durch Hippursäure gefällt. Das kohlensaure Kobalt löst sich leicht in verdünnter Säure auf, und die concentrirte Auflösung liefert rosige Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Das kohlensaure Kupfer, so wie das Kupferorydhydrat, sind beide durch Hippursäure leicht löslich; das erhaltene Salz krystallisiert in lasurblauen, strahlenförmig an einander gereihten Nadeln. Erhitzt, verliert es sein Krystallwasser und wird grün.

Die Salze von Manganorydul, Quecksilberoryd und Thonerde erleiden durch die auflösblichen hippursäuren keine Veränderung.

Hippursäures Silber. Mengt man concentrirte Auflösungen von hippursäurem Kali mit neutralem salpetersäurem Silber, so erhält man einen weißen flockigen Niederschlag von neutralem hippursäuren Silber. Waren die einander gemengten Auflösungen verdünnt, so bildet sich das Silbersalz nach einigen Stunden schöne büschelförmig an einander gereichte Krystallgruppen. Dem Lichte ausgesetzt verändert sich dieses Salz. Es besteht aus.

Hippursäure	2154, 38	59, 75
Silberoryd	1451, 60	40, 25
	<hr/> 3605, 98	<hr/> 100,00

Bernsteinsäure.

Synon. Flüchtiges Bernsteinsalz. Lat. Acidum succinicum, Sal succini. Franz. Acide succinique.

Bernsteinsäure.

2

Pott Mém. de l'acad. des Sciences de Berlin 1753, 51
 Seuzel, dessen Lehre von der Verwandtschaft 326. — Guyton
 Lavoisier, Scherer J. III, 315. Robiquet et Colin, Ann. de
 Ch. et de Ph. IV. 326. — Richter, dessen neuere Gegenst. VIII,
 11. Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 187. — Lecanu et
 Corbat, Journ. de Pharm. VIII, 541. Tünnermann, Schweigg.
 S. II, 469. — Liebig und Wöhler, Poggendorff Ann. XVIII,
 11. — Felix d'Arcet, ebendas. XXXVI, 60.

5043. Die große Ähnlichkeit, welche zwischen der
 Bernsteinsäure und Benzoesäure existirt, veranlaßt uns, sie
 auf einander folgen zu lassen, obschon ihre Zusammensetzung
 sehr differirt. Radikale, welche einander durch das Verhält-
 niß ihrer Grundstoffe sehr unähnlich sind, können nichts desto
 weniger sich doch hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr nahe
 sehen, wenn die Verbindungsweise ihrer Elemente dieselbe
 ist. Auch muß beim Studium der Körper und ihrer Klassi-
 fication nach Familien weit mehr das Gesamtverhalten be-
 rücksichtigt werden, als die Natur oder das quantitative Ver-
 hältniß der sie bildenden Elemente.

Die beiden in Frage stehenden Säuren, obschon sie
 durch ihre Eigenschaften einander nahe stehen, gleichen sich,
 so wie den meisten vegetabilischen Säuren nur dadurch, daß
 sie 3 Atome Sauerstoff enthalten. — Die wasserfreie Bern-
 steinsäure, welche von Felix d'Arcet dargestellt worden ist,
 enthält

8 At. Kohlenstoff	• • •	305,76	oder: 48,48
4 At. Wasserstoff	• • •	24,96	3,96
3 At. Sauerstoff	• • •	300,00	47,56
		<hr/>	
1 At. wasserfr. Bernsteinsäure		630,72	100,00

Die krystallisirte Bernsteinsäure, welche aus wässeri-
 gen Auflösungen dargestellt worden, enthält immer

1 At. wasserfr. Bernsteinsäure		630,72	oder: 84,27
2 At. Wasser	• • •	112,48	15,13
		<hr/>	
		743,20	100,00
<hr/>			
8 At. Kohlenstoff	• • •	305,76	41,1
6 At. Wasserstoff	• • •	37,50	5,0
4 At. Sauerstoff	• • •	400,00	53,9
		<hr/>	
		743,26	100,0

Die Bernsteinsäure existirt, obschon in geringer Menge, in dem Harze der Coniferen. In größerer Menge findet man sie im Bernstein, nach welchem sie benannt wurde. Man scheidet die Bernsteinsäure durch trockne Destillation heraus, und da sie sich leicht sublimirt, wenn man den Bernstein bei der Firnißbereitung in der Absicht röstet, um ihn in Alkohol und fetten Oelen auflösbar zu machen, so kann man diese Operation vortheilhaft benützen, und sie als Nebenprodukt hierbei gewinnen.

Gewöhnlich wendet man zur Bereitung der Bernsteinsäure kleine Bernsteinfragmente an, welche zu Schmucksachen nicht mehr bearbeitet werden können. Man destillirt sie in einer mit Vorstoß und tubulirter Vorlage versehenen Glasretorte. Das Harz schmilzt und giebt anfangs ein gelbliches, viel Essigsäure haltendes Wasser, dann ein brenzliches Del und Bernsteinsäure, von welcher ein Theil an den Gefäßwänden krystallisirt, während der andere sich in der Flüssigkeit auflöst. Die Masse bläht sich während der Destillation stark auf, später aber tritt ein Moment ein, wo sie plötzlich wieder zusammensinkt.

Man unterbricht die Operation, wenn keine Bernsteinsäure mehr übergeht, sondern bloß ein dickes braungefärbtes Del, welches die erhaltenen Produkte nur verunreinigt. Diesem würde endlich wieder ein dünnflüssigeres Del folgen. Gegen das Ende der Destillation erscheint eine gelbe wachsartige Substanz, welche sich bei der Destillation aller andern Harze und ähnlicher Stoffe erzeugt, bisher aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Will man größere Mengen von Bernstein auf einmal behandeln, so muß der Apparat abgeändert werden, und besteht dann aus einem Kupferzylinder, welcher im Sandbad erhitzt wird. Ein aufgesetzter kupferner Helm leitet dann die Produkte in einen Glasballon.

Man erhält aus 16 Unzen Bernstein eine halbe Unze Bernsteinsäure, drei Unzen Del und zehn und eine halbe Unze geröstetes Bernsteinharz, das sich zur Firnißbereitung eignet.

Will man bloß Bernsteinsäure bereiten, so wendet man ein einfacheres Verfahren an; man röstet nämlich über ge-

Indem Feuer den Bernstein eine Stunde lang, zerstäubt, ihn dann zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieses mit Schwefelsäure und destillirt nachher das Gemenge.

Röstet man in einer Schüssel sechs und dreißig Unzen Bernstein, übergießt sie mit drei Unzen Schwefelsäure, die man zuvor mit drei Unzen Wasser verdünnt hat, und destillirt man nun die Masse im Sandbad, so erhält man zwei Unzen krystallisirte Bernsteinsäure, welche mit etwas flüchtigem Del gemengt ist.

Man versetzt den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Wasser taucht, um den sich entbindenden schwefeligen Gas einen Ausgang zu verschaffen. Das Harz ist aber bei dieser Operation verloren.

Man kann die Bernsteinsäure reinigen, indem man sie in der doppelten Menge Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit dann in einer Retorte zur Trodne abdampft. Man wäscht dann den Rückstand mit etwas eiskaltem Wasser, um die noch rückständige Salpetersäure, welche sich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuschaffen; es bleibt dann reine Bernsteinsäure zurück, die man in Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Ob schon das hier beschriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, so zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernsteinsäure in größern Massen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Krystalle sowohl als den flüßigen Theil besonders.

Zur ölig-wässrigen Flüssigkeit giebt man kohlensaures Ammoniak; es entbindet sich dann Kohlensäure und man erhält bernsteinsaures Ammoniak. Da das Del sich nur schwierig mit der kohlensauren Ammoniakauflösung mischt, so sind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflösung vorhandene Säure mit dem Ammoniak sich verbindet. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei sich viel Del entbindet. Beim Erkalten bilden sich Krystalle von saurem bernsteinsaurem Ammoniak. Man läßt sie abtropfen, löst sie wieder auf und kocht die Auflösung mit thierischer Kohle. Hierauf neutralisirt man die sauer gewordene Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak, gießt dann essigsaures Blei

hinzugeben, und behandelt den erhaltenen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff. Es bildet sich Schwefelblei und die Bernsteinsäure wird frei; man filtrirt dann und dampft das Filtrat ab, um die Säure krystallisiren zu lassen.

Die sublimirte Säure, welche sich an den Wänden des Apparats abgesetzt hat, löst man in Wasser auf, jagt einen Strom Chlor durch die Auflösung, und läßt diese nun wiederholt krystallisiren. Man kann sie auch durch Ammoniak sättigen, dann durch ein Bleisalz zersetzen, und das bernsteinsaure Blei wieder mit Schwefelwasserstoff behandeln.

3045. Die auf nassem Wege durch Krystallisation also erhaltene Bernsteinsäure ist die wasserhaltige Säure, deren Mischung bereits oben angegeben worden. Wird dieselbe einer gelinden Hitze ausgesetzt, so schmilzt sie bei 120° und sublimirt bei 250° . Erhitzt man noch stärker, so kocht sie regelmäßig bei 250° . Sammelt man die sublimirte Säure, so findet man, daß sie Wasser in veränderlichem Verhältniß verloren hat, und geschieht die Erhitzung vorsichtig in einer Retorte, so erhält man viel Wasser, ehe noch das Kochen beginnt.

Diese Beobachtungen, die man H. Felix d'Arcet verdankt, ließen auf die Existenz einer wasserfreien Bernsteinsäure schließen. Er stellte auch dieselbe dar, indem er die gewöhnliche Säure längere Zeit einer Hitze von 180° aussetzte, und sie nachher destillirte. Das Produkt, welches dann noch dreimal mit trockner Phosphorsäure destillirt wurde, die durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft bereitet worden, war nun wasserfreie Säure.

Die wasserhaltige Bernsteinsäure krystallisirt in kleinen rechtwinkligen Säulen, die kurz und ziemlich fest, farblos und durchscheinend sind. Ihr spezifisches Gewicht ist 1,55; sie schmeckt schwach sauer und läßt sich leicht von der Benzoesäure unterscheiden. Ein Theil Säure erfordert mindestens drei Theile kochendes und 5 Th. kaltes Wasser zur Auflösung. In kaltem Alkohol ist sie wenig, im heißen aber viel mehr auflöslich. Terpentinöl löst kaum merkbare Spuren davon auf; wodurch sie leicht und sicher von der Benzoe-

Indem Feuer den Bernstein eine Stunde lang, zerstoßt ihn man zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieses mit Schwefelsäure und destillirt nachher das Gemenge.

Röstet man in einer Schüssel sechs und dreißig Unzen Bernstein, übergießt sie mit drei Unzen Schwefelsäure, die man zuvor mit drei Unzen Wasser verdünnt hat, und destillirt man nun die Masse im Sandbad, so erhält man zwei Unzen krystallisirte Bernsteinsäure, welche mit etwas flüchtigem Del gemengt ist.

Man versieht den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Wasser taucht, um den sich entbindenden schwefeligen Gas einen Ausgang zu verschaffen. Das Del ist aber bei dieser Operation verloren.

Man kann die Bernsteinsäure reinigen, indem man sie in der doppelten Menge Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit dann in einer Retorte zur Trodne abdampft. Man wäscht dann den Rückstand mit etwas eiskaltem Wasser, um die noch rückständige Salpetersäure, welche sich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuschaffen; es bleibt dann reine Bernsteinsäure zurück, die man in Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Ob schon das hier beschriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, so zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernsteinsäure in größern Massen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Krystalle sowohl als den flüssigen Theil besonders.

Zur ölig-wässrigen Flüssigkeit giebt man kohlensaures Ammoniak; es entbindet sich dann Kohlensäure und man erhält bernsteinsaures Ammoniak. Da das Del sich nur schwierig mit der kohlensauren Ammoniakauflösung mischt, so sind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflösung vorhandene Säure mit dem Ammoniak sich verbindet. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei sich viel Del entbindet. Beim Erkalten bilden sich Krystalle von saurem bernsteinsaurem Ammoniak. Man läßt sie abtropfen, löst sie wieder auf und kocht die Auflösung mit thierischer Kohle. Hierauf neutralisirt man die sauer gewordene Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak, gießt dann essigsaures Blei

~~Bernsteinsäure~~ Salze.

~~Das Salz~~ enthalten muß; dann in Wasser
~~zu lösen~~ Wasserstoff.

~~Die Salze~~ wurden bereits als Reagentien zu
~~den~~ angegeben, und zwar indem
~~der~~ Niederschlag von besonderer Farbe bilde
~~man~~ sich darstellt, als das benzoesaure Eisen
~~zu~~ jetzt, daß die meisten pyrogenen Sä
~~ren~~ dessen, mit dem Eisenoxyd unlöslich
~~werden~~ welche von dem bernsteinsauren Eisenox
~~werden~~ sind.

~~Die~~ bernsteinsauren Salze bereitet ma
~~n~~ die Basen oder ihre kohlensauren Verbindung
~~mit~~ sättigt; die unlöslichen oder wenig lös
~~lichen~~ erhält man durch doppelte Wahlverwand
~~tschaft~~ Succinate können auch dargestellt werden, i
~~n~~ dem Metall der Basis in der Säure auflöst.

~~Das~~ bernsteinsaures Kali. Dieses Salz be
~~steht~~ zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und
~~ist~~ zerfällt.

~~Das~~ bernsteinsaures Natron. Das mit Natron
~~zusammengesetzte~~ krystallisirt sehr leicht in efflorescirenden Bl
~~ätter~~ Krystalle sind prismatisch und zerfallen sich
~~bei~~ Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihr Geschm

~~Das~~ bernsteinsaurer Baryt, Strontian und Kal
~~ium~~ Succinat ist wenig auflöslich, und bildet sogle
~~ich~~ Niederschlag, wenn man bernsteinsaures Ammoniak
~~in~~ konzentrirte Auflösung eines Barytsalzes gieß
~~t~~ mit verdünnten Auflösungen zu thun, so entste
~~ht~~ Niederschlag erst nach einiger Zeit. Die Strontian- u.
~~nd~~ die Kalksalze werden durch bernsteinsaures Amm
~~on~~ gefällt, wenn man sie etwas konzentriert anwendet.

~~Das~~ bernsteinsaure Magnesia. Dieses Salz verw
~~ird~~ nicht auflöslich und krystallisirt schwierig.

~~Das~~ bernsteinsaure Yttererde. Sie krystallisirt
~~schwer~~ und ist wenig im Wasser löslich.

Bernsteinsaure Thonerde. Das neutrale Salz wenig auflöslich. Mit einem Säureüberschuß bildet es sehr auflösliche Krystalle.

5048. Bernsteinsaures Mangan. Es ist immer unlöslich, und löst sich bei einer Temperatur von 15° dem Zehnfachen seines Gewichts Wasser auf.

Bernsteinsaures Eisen. Das bernsteinsaure Eisenoxydul ist etwas auflöslich, und absorbirt den Sauerstoff sehr äußerst rasch.

Das bernsteinsaure Eisenoxyd ist bräunlich roth und unlöslich. Man trennt das Eisen vom Mangan mittelst neutralen bernsteinsauren Alkalien auf dieselbe Weise, selbst noch besser als mit Hilfe der benzoesauren Salze. Anwendung der Succinate erhält man einen minder reichen Niederschlag, der leichter einzusäuern ist. Läßt man der Flüssigkeit einen schwachen Säureüberschuß, so fällt nur das bernsteinsaure Eisen gleichfalls nieder, löst sich aber während des Ausfüßens wieder auf, wenn man die Flüssigkeit nicht vor dem Filtriren kocht. Ist salpetersaures Kalium in der Flüssigkeit vorhanden, so findet gar kein Niederschlag statt.

Bernsteinsaures Zinn. Dieses Salz ist auflöslich und krystallisirt in großen durchsichtigen Tafeln.

Bernsteinsaures Zink. Es ist auflöslich und krystallisirt in dünnen zarten Blättchen.

Bernsteinsaures Nickel, Kobalt und Cerium. Diese Salze sind sämmtlich nur wenig löslich.

Bernsteinsaures Kupfer. Das Neutralsalz ist auflöslich und verwandelt sich durch Digeriren, mit Kupferoxyd in ein unlösliches basisches Salz. Beide Salze sind blaßgrün.

Bernsteinsaures Blei. Es ist leicht auflöslich im Wasser, löst sich auch in einem Säureüberschuß auf, und krystallisirt aus dieser Auflösung in langen, schmalen Blättchen. Das neutrale Bleisuccinat fällt als wasserfreies Salz nieder und besteht aus

1 Mt. Bernsteinsäure	630,7	oder 31,54
1 Mt. Bleiorz	1394,5	68,85
	2025,2	100,00

Mit Ammoniak behandelt, verwandelt sich dieses in wasserfreies gänzlich unlösliches Drittel-Steinsuccinat.

Bernsteinsaures Wismuth. Es ist im Wasser unlöslich und wird durch die Alkalien nicht gefällt.

Bernsteinsaures Quecksilber. Das Dryb ist im Wasser unlöslich; das Drybsalz löst sich dagegen auf.

Bernsteinsaures Silber. Es ist unlöslich, krystallisiert in langen dünnen Nadeln.

Succinon.

3049. F. d'Arcet erhielt bei der Destillation des steinsauren Kalles eine ölige Flüssigkeit, welche das Succinon mit etwas zufällig beigemengtem Kohlenwasserstoff zu halten scheint.

Succinamid.

3050. Bringt man wasserfreie Benzoesäure mit einem Ammoniak zusammen, so erhitzt sie sich stark, und bindet viel Wasser. Es bildet ein Amid von sehr niedriger Mischung. Dasselbe ist schmelzbar, krystallisiert in Nadeln, und löst sich in Alkohol und Wasser. Es nimmt Krystallisationswasser auf, wenn es in dieser Flüssigkeit gelöst wird. Nach F. d'Arcet enthält es

8 Mt. Kohlenstoff . . .	306,3	48,93
1 Mt. Stickstoff . . .	88,5	14,13
5 Mt. Wasserstoff . . .	31,2	4,98
2 Mt. Sauerstoff . . .	200,0	31,96

wasserfreies Succinamid	626,0	100,00
-------------------------	-------	--------

8 Mt. Kohlenstoff . . .	306,3	41,49
1 Mt. Stickstoff . . .	88,5	11,98
7 Mt. Wasserstoff . . .	43,7	5,91
3 Mt. Sauerstoff . . .	300,0	40,63

wasserhaltiges Succinamid	738,5	100,00
---------------------------	-------	--------

K o r k s ä u r e.

Synon. Lat. Acidum subericum. Franz. Acide subérique.

Marignatelli, Grell Ann. 1787, 1, 145. Bonillon Zange Ann. de Chim. XXIII, 42 u. Scherer Journ. VI, 591. — Wundt, Journ. d. Pharm. XVII, 2, 46. Thibaut Sch. Journ. f. Ch. u. Ph. V, 379. u. Schweigger J. XVI, 336. Brandenb. XXXII, 303. und XXXIII, 83 und XXXVI, 263. Dug. Poggend. Ann. XXIV, 581. Liebig XX, 41. Buff, Journ. Pharm. VIII, 110 u. XIX, 425.

3051. Man erhält diese Säure, wenn man auf geschnittenen oder in kleine Stücke zerschnittenen Kork, oder auch auf die Epidermis irgend einer Pflanze das sechsfache Gewicht Salpetersäure von 30° B. einwirken läßt. Die Masse schmilzt und löst sich allmählig auf, während sich ein gelbes Fett abscheidet, das auf der Flüssigkeit schwimmt.

Man trennt den größten Theil der überschüssigen Salpetersäure von der gebildeten Korksäure, indem man die Flüssigkeit bei sehr gelindem Feuer unter beständigem Umrühren abdampft. Sobald der Rückstand Extractdicke erlangt hat, wird er mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Wasser verdünnt, und noch eine Zeit lang erhitzt. Es scheidet sich nun, wie anfangs, aufs Neue ein ähnliches Fett, und eine ölige Substanz ab, welche letztere sich am Boden der Flüssigkeit ansammelt. Man läßt diese nun erkalten, filtrirt sie, kocht das Filtrat ab, und die Korksäure scheidet sich nun, während des Erkalteus ab, indem zugleich Krystalle von Essigsäure sich bilden. Man kann hierauf die Korksäure durch Sublimation reinigen, oder auch, indem man sie in Ammoniak auflöst, dann durch eine Säure aus der filtrirten Lösung fällt und mit kaltem Wasser auswäscht.

Gewöhnlich wird die Reinigung dieser Säure damit beendet, daß man sie destillirt. Sie verflüchtigt sich gänzlich, wenn man die Operation mit einer schon weißen Säure vornimmt; nicht so verhält sich's, wenn diese gelb ist. In diesem Falle ist das Sublimat anfangs rosenfärbig und gegen das Ende der Destillation gelb.

Die Korksäure fällt aus heißen wässrigen Auflösungen beim Erkalten als ein weißes, schwach sauer schmeckendes Pulver zu Boden. In Luft ist sie unveränderlich, schmilzt bei 124° und verflüchtigt sich dann beim Erkalten wieder in eine krystallinische Masse. Bei höher gesteigerter Hitze sublimirt sie in langen Nadeln und hinterläßt in der Retorte einen unbedeutenden Rückstand.

Die Auflöslichkeit der Korksäure nimmt in einem wüthigen Verhältniß zu; obschon sie in gewöhnlicher Temperatur im Wasser kaum löslich ist, so wächst doch von 70 bis 100 $^{\circ}$ ihr Löslichkeitsverhältniß außerordentlich, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist.

Säure, aufgelöst in 100 Theilen Wasser.

bei 9°	1,00
" 12°	1,16
" 60°	2,65
" 84°	20,00

Kochende Auflösung . . . 55,40

Ein Theil dieser Säure erfordert zur Auflösung bei 10° C nur 5,6 Theile absoluten Alkohol und 0,87 Th. Aether; von Aether sind bei 4° 10 Theile und bei Siedhitze 6 Theile erforderlich. Kochendes Terpentinöl nimmt ein dem feinnigen gleiches Gewicht auf, und die Auflösung erstarrt dann beim Erkalten; bei 5° kann dieses Öl 5 Proz. von der Säure aufgelöst erhalten. Mit fetten Oelen läßt sich die Korksäure zusammenschmelzen.

Die Resultate, welche verschiedene Chemiker bei Untersuchung der Korksäure erhielten, sind verschieden, so daß es scheint, ihre Bildung sey von Umständen begleitet, welche denjenigen ähnlich sind, die sich bei Bereitung der Kampferdampfen darbieten. Nach Buffy besteht diese Säure aus

C ¹⁶	—	612,1	61,99
H ¹²	—	75,0	7,59
O ³	—	300,0	30,42
		<hr/>	
wasserfreie Säure		1000,0	100,00

C ¹⁶	—	612,1	55,66
H ¹⁶	—	87,5	7,94
O ⁸	—	400,0	36,40
wasserhaltige Säure		1099,6	100,00

3052. Korksaure Salze oder Suberate. (Subé-
r). Die auflöblichen korksauren Salze schmecken salzig,
ihre Solutionen lassen bei Zusatz einer starken Säure,
wenn sie nicht sehr verdünnt sind, Korksäure fallen. In der
Lösung zerfällt sich ein Theil ihrer Säure und verflüchtigt sich
in Wasser; dieses Verhalten kommt jedoch nur den Subera-
ten der letzten Abtheilung zu, und man findet es nicht bei
den korksauren Alkalien.

Korksaures Kali und Natron sind leicht löslich,
ziehen aus der Luft Wasser an, schmelzen noch ehe sie sich
verfesten, und zeigen auf Pflanzenfarben keine Reaction. Die
Salze des Ammoniake, Baryte, Strontians, Kalks der Mag-
ne, Thonerde und des Manganoxyds sind mehr oder
weniger im Wasser auflöslich. Das korksaure Eisenoxydul
fällt sich als ein weißer, das des Eisenoxyds als ein brau-
ner Niederschlag dar. Das Zinn- und Zinksuberat bilden
keine Niederschläge.

Das korksaure Kobalt ist roth, das Kupfersalz grünlich
gelblich, und das Uransalz gelblich; das weiße Quecksilberoxyd
und Silberoxydsalz sind beide unlöslich. Das Silber-
suberat enthält:

Korksäure	987,1	40,4
Silberoxyd	1451,6	59,6
	2438,7	100,0

Das korksaure Blei enthält:

Korksäure	987,1	41,5
Bleioxyd	1394,5	58,5
	2381,6	100,0

Beide Salze sind wasserfrei.

S u b e r o n.

3053. Durch Destillation des korksauren Kalles erhielt
Loussingault das Suberon, aber noch mit einem Koh-
lenwasserstoff gemengt. Es ist ein blattiger Körper.

Flechtensäure.

Synon. Lat. Acidum lichenicum. Franz. Acide lichénique.

Pfaff, Schweiggers neues Journ. XVII, 476.

3054. Die Flechtensäure wurde 1826 von Pfaff entdeckt in der isländischen Flechte (Moos). Man digerirt dieselbe mit Wasser, und giebt diesem 2 Quint kohlensaures Kali auf 1 Pfund Flechte zu. Die erhaltene Auflösung wird fast vollständig mit Essig neutralisirt, dann filtrirt, und mit essigsaurem Bleioryd gefällt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Kalk und Bleioryd mit Flechtensäure und andern Pflanzensubstanzen. Man filtrirt dann die Flüssigkeit wieder und läßt sie ruhig stehen. Nach einiger Zeit setzt sie eine andere minder zusammengesetzte Verbindung ab, welche nur aus Flechtensäure und Bleioryd besteht. Man zersezt diese durch Schwefelwasserstoff und erhält nun die Flechtensäure. Wird der erste Niederschlag gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt, so liefert er sauren flechtensauren Kalk, der durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht werden kann. Um die Flechtensäure daraus abzuscheiden, dürfte man denselben nur mit einer entsprechenden Menge Oxalsäure versetzen. Auch kann man dieses Salz durch kohlensaures Kali in neutrales flechtensaures Kali verwandeln; dieses läßt sich wiederum durch doppelte Wahlverwandtschaft in flechtensaures Blei umwandeln, welches dann durch Schwefelwasserstoff zersezt wird.

Die Flechtensäure ist im Wasser und Alkohol auflöslich, und krystallisirt in prismatischen Nadeln. Erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen oder eine Zersetzung zu erleiden. Ihre Dämpfe haben einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Flechtensaure Salze oder Lichenate (Lichénates). Diese Salze sind gewöhnlich minder auflöslich als die schwamm-sauren Salze. 100 Th. Flechtensäure sättigen ein Quantum Dryd, welches 16,95 Th. Sauerstoff euthält, was auf eine sehr einfach zusammengesetzte Säure hindeutet, die einer nähern Untersuchung werth ist.

Das flechtensaure Kali krystallisiert in rechtwinklichen Säulen, zuweilen aber auch in feinen Nadeln und zarten Blättchen. In der Luft ist es unveränderlich. Auch das Natrium- und Ammoniumsals liefern luftbeständige Krystalle.

Der flechtensaure Baryt und Strontian sind im Wasser fast unauflöslich; ebenso besitzt das neutrale Kalisalz sehr wenig Löslichkeit und liefert einen nadelförmig krystallinischen Niederschlag.

Das flechtensaure Eisenoxyd hat Aehnlichkeit mit dem kohlensauren Salze; das Zinkoxyd- und Manganoxydsals sind im Wasser unlöslich. Die flechtensauren Salzaufösungen werden durch Magnesia, Thonerde, Beryllerde, Kobalt, Nickel, Uran, Kupfer, Gold- und Platinsalze nicht gefällt.

Schwammssäure.

Synon. Lat. Acidum boleticum. Franz. Acide bolétique.

3055. Diese Säure, welche mit der Flechtensäure fast identisch zu seyn scheint, wurde von Braconnot 1814 im Boletus pseudo-igniarius entdeckt, wo sie mit Kali verbunden vorkommt. Man scheidet sie daraus auf folgende Weise: nachdem man den Saft ausgepreßt hat, wird er bis zur Syrupsdicke abgedampft; man setzt nun Alkohol zu, welcher eine weiße Substanz daraus fällt, die man mit Weingeist auswäscht. Es wird dieselbe hierauf wieder in Wasser aufgelöst und die Auflösung durch salpetersaures Blei gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und liefert nun drei Säuren, nämlich Schwammssäure, Phosphorsäure und Pilzsäure (S. 5143.). Raucht man die Flüssigkeit ab, und läßt sie krystallisiren, so erhält man die Schwammssäure in vierseitigen Säulen, während die beiden übrigen Säuren in der Mutterlauge aufgelöst bleiben. Diese Schwammssäure ist jedoch noch nicht ganz rein; man löst sie deshalb wiederum in Alkohol auf und läßt sie daraus krystallisiren.

Sie schmeckt sauer, ähnlich dem Weinstein; die Krystalle sind luftbeständig und lösen sich in der 180fachen Menge

Wassers von 20° und in dem 45fachen Gewichte Alkohols auf. Zwischen den Zähnen knirschen sie. Die Säure ist übrigens flüchtig und giebt einen Sublimat, welcher sich in Form eines feinen Pulvers oder in vierseitigen Nadeln darstellt.

Die freie Schwammsäure zerlegt eine Anzahl Mineralsalze, wie z. B. die Eisenorydsalze, deren Basis sie gänzlich niederschlägt; auch das salpetersaure Silber gehört hierher, wovon der erzeugte Niederschlag sich aber in einem Ueberschuß von Säure wieder auflöst.

Obgleich die Schwammsäure große Aehnlichkeit mit der Flechtensäure hat, so kann sie doch nicht mit derselben verwechselt werden, weil die Mangan- und Eisenorydulsalze der Säuren sehr wesentlich von einander sich unterscheiden.

Schwammsäure Salze oder Boletate (Boletates). Die Schwammsäure bildet mit dem Kali ein im Wasser sehr lösliches Salz, welches schwierig krystallisirt und vom Alkohol nicht aufgelöst wird; mit Baryterde liefert sie ein sauer schmeckendes krystallisirbares Salz, welches sowohl im Wasser als in der Salpetersäure wenig auflöslich ist; das Kalksalz krystallisirt in vierseitigen Säulen und löst sich nur in dem 100fachen Gewichte Wassers auf.

Die schwammsäure Thonerde, so wie das Manganorydul- und Eisenorydulboletat sind im Wasser auflöslich; dagegen ist das schwammsäure Eisenoryd im Wasser gänzlich unlöslich. Das Kupfersalz ist wenig löslich das Blei- und Silbersalz aber ganz unauflöslich.

Die auflöslichen Boletate könnten zur Scheidung der beiden Eisenoryde oder auch wohl des Eisenoryds von Manganoryd dienen, gerade so wie die bernsteinsäuren und benzoesäuren Salze.

Rampfersäure.

Synon. Lat. Acidum camphoricum. Franz. Acide camphorique.

Brandes, Schweigger neues Journal VIII, 269. Liebig, Poggend. Ann. XX, 41. Dumas Poggend. Ann. XXIV, 581.

5056. Man bereitet diese Säure, indem man den Kampfer mit dem zehnfachen Gewichte Salpetersäure von 28 bis 30° Baumé, in einer mit Vorlage versehenen Retorte behandelt. Die Destillationsprodukte werden wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis die Salpetersäure endlich sich nicht mehr in Stickstoffoxyd verwandelt. Die Kampfersäure krystallisiert dann beim Erkalten der Flüssigkeit. Man wäscht sie mit etwas kaltem Wasser aus und krystallisiert sie dann mehrere Male um, indem man sie in kochendem Wasser auflöst.

Nach Liebig entbindet sich nur Stickstoffoxyd, während der Einwirkung der Salpetersäure auf den Kampfer, aber keine Kohlensäure. Man kann aus diesem Verhalten schließen, daß der Kampfer nur oxydirt wird, wenn er in Kampfersäure sich verwandelt.

Ehe der Kampfer sich vollständig in Kampfersäure umwandelt, bilden sich Produkte, welche zwischen beiden Substanzen stehen, und die man als kampfersaure Salze betrachten kann, ganz analog den salzähnlichen Dryden der Metalle.

Läßt man kalte Salpetersäure auf den Kampfer wirken, so erzeugt sich ein Del, welches zunächst als eine Verbindung beider Körper mit einander angesehen werden kann. Die Kampfersäure enthält:

20 At. Kohlenstoff	764,32	oder	56,63
16 At. Wasserstoff	99,84		7,32
5 At. Sauerstoff	500,00		36,65
Kampfersäure	1264,16		100,00

Diese Säure krystallisiert in kleinen Nadeln, oder selbst in größern Säulen. Sie schmeckt anfangs schwach sauer und hintennach bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, wird sie aber gelinde erwärmt, so entwickelt sie saure, stechende Dämpfe. Bei 37,5° schon zeigen sich diese Dämpfe, und bei 63° schmilzt sie; noch stärker erhitzt, sublimirt sie anfangs unverändert und destillirt nachher über, indem sie zum Theil zersetzt wird. Durch Salpetersäure erleidet sie keine weitere Veränderung. 100 Theile Wasser lösen davon auf:

1,13 Th.	—	—	—	—	bei 12,5°
1,46	—	—	—	—	25
1,63	—	—	—	—	37,5
2,46	—	—	—	—	50
5,29	—	—	—	—	82,5
10,13	—	—	—	—	90
12,00	—	—	—	—	96

Der Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur reichlich sein eigenes Gewicht, etwas mehr aber noch in der Wärme, davon auf. Der Schwefeläther löst zwei Drittel seines Gewichtes bei 9° auf. Endlich ist diese Säure auch in erwärmtem Terpentinöl löslich.

3053. Kampfersaure Salze oder Kamphorate (Camphorates). Die neutralen Kamphorate enthalten fünfmal mehr Sauerstoff in der Säure, als in der Basis. Die auflösblichen Salze haben fast alle einen schwach bitteren aromatischen Geschmack. Die starken Säuren wirken zersetzend auf die Kamphorate und machen die Kampfersäure frei. Erhitzt man sie in verschlossenen Gefäßen, so liefern sie Wasser, brenzliches Del und Kohle bleibt als Rückstand in der Retorte. Das Del verdient näher untersucht zu werden, denn aus der Natur der Säure lassen sich die Erscheinungen nicht voraus bestimmen, welche seine Bildung begleiten. Werden die Kamphorate an der Luft erhitzt, so brennen sie mit blauer oder zuweilen röthlicher Flamme.

Das kampfersaure Kali, Natron und Ammoniak sind sehr leicht löslich, zerfließen an der Luft und krystallisiren nur schwierig. Im Alkohol sind sie auflöslich. Die Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia- und Manganorydulsalze lösen sich im Wasser auf. Ist nicht aller Kampfer gesäuert worden, so hält die Kampfersäure noch etwas davon zurück und bildet minder auflösbliche Salze.

Das kampfersaure Eisenoryd, Zinn, Zink, Uran, Kupfer, Blei, Silber und Quecksilberorydul sind entweder gänzlich unauflöslich, oder doch nur wenig löslich.

Kampfersaures Kali. Es krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in kleinen zarten Nadeln. Bei mäßiger

Erwärmung zerfließen sie in ihrem Krystallwasser und trocknen aus.

Rampfersaurer Kalk. Dieses Salz bildet große schiefe vierseitige Prismen, welche das fünffache Gewicht kaltes und viel weniger kochendes Wasser zu ihrer Auflösung erfordern. Sie enthalten:

1 Mt. Rampfersäure	1364.16	52.07
2 Mt. Kalk	356.03	13.58
16 Mt. Wasser	809.84	34.35
	<hr/>	<hr/>
	2529.03	100.00

Rampfersaures Kupfer. Es erscheint dieses Salz als ein grüner Niederschlag, welcher bei langsamer Erhitzung anfangs blau wird, dann sich grün färbt und zuletzt schwarz wird und eine Zersetzung erleidet.



Kapitel V.

Fettsäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettsäuren unterscheiden sich wesentlich von den bereits beschriebenen organischen Säuren schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sind sie starr, so haben sie das Ansehen eines Fettes oder Wachses; sehr häufig besitzen sie krystallinische Beschaffenheit, sind sie aber liquid, so gleichen sie den fetten Oelen, ohne flebrig zu seyn. Auf Papier geben sie, gleich allen Fettsubstanzen, Flecken. Diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, schmelzen im Allgemeinen schon unter 100° , und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid sind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle diese Säuren können verflüchtigt werden, wenigstens im luftleeren Raum oder in einem Gasstrom, und destilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettsäuren sind im reinen Zustande farblos; sie sind spezifisch leichter als das Wasser, und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Fetten und ätherischen Oelen auf.

Die Fettsäuren enthalten viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Kohlensäure und Wasser zu bilden. Sie entzünden sich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur sehr langsam. Durch Chlor werden sie zersetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht untersucht. Die meisten Säuren wirken nicht auf die Fettsäuren ein. In der Hitze werden sie jedoch durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, wobei Wasser,

Kohlensäure und schwefliche Säure oder Stickstoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelsäure und Salpetersäure mit vielen Fettsäuren in Berührung bringen, ohne daß diese Letzteren eine Veränderung erleiden; es findet nur eine einfache Auflösung statt, welche aber dem Aussehen nach als eine Verbindung zwischen diesen Säuren und der Schwefelsäure sich darstellt.

Alle Fettsäuren röthen das Lackmüs; wenigstens wenn sie erhitzt werden. Sie besitzen stets eine große stöchiometrische Zahl, haben aber nur ziemlich schwachsaure Eigenschaften. Nichts desto weniger können sie doch in der Hitze die kohlensauren Salze vollständig zersetzen und die neutralen borsauren Salze in saure borsaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul versuchte, einige derselben durch fortgesetzte Berührung mit einer kochenden Auflösung eines kohlensauren Alkalis zu sättigen, beobachtete er, daß durch dieses Mittel die Fettsäuren nicht vollkommen neutralisirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulsion in die Auflösung übergeht. Die flüchtigen Fettsäuren liefern in dieser Hinsicht verschiedene Resultate; gewöhnlich werden die kohlensauren Alkalien dadurch zersetzt.

Die meisten Fettsäuren finden sich nicht im freien Zustande in der Natur und werden gewöhnlich erst aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieser Säuren mit organischen Basen zu seyn scheinen. Die Säuren, welche diese neutralen Fettkörper liefern, lassen sich daraus unter verschiedenen Umständen abscheiden, wovon später die Rede seyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbasen, bei Anwesenheit des Wassers. Es bilden sich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten sind, indem sie aus der Vereinigung dieser Mineralbasen mit den Fettsäuren hervorgehen, während die organische Basis frei wird. Auf diese Weise erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthschaft und technisch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus diesen Basen und Fettsäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben später Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch diese Säuren gebildet werden.

Die Operation, durch welche man aus den neutralen Fetten und Mineralbasen diese Verbindungen erzeugt, heißt **Verseifung**.

3059. Die Fettsäuren lassen sich in zwei verschiedene Klassen bringen. Die eine begreift diejenigen in sich, welche im Wasser gänzlich unlöslich sind und im luftleeren Raume nicht destillirt werden können; es sind dieß die eigentlichen fixen Fettsäuren; die andere Klasse schließt diejenigen Säuren in sich, welche sich im Wasser in größerer oder geringerer Menge auflösen und selbst bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden können; es sind die flüchtigen Fettsäuren. Diese verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur und destilliren, wenn man sie mit einer großen Menge Wassers erhitzt, während die erste Klasse beide Eigenschaften entbehrt. Die Ricinsäure macht hievon jedoch eine Ausnahme.

Unter den eigentlichen Fettsäuren sind drei, welche eine besondere Erwähnung verdienen, weil sie den größten Theil aller Fette und Oele bilden: es ist dieß die Stearin-, Margarin- und Oleinsäure. Das Ricinusöl liefert drei andere Säuren. In dem Lichen roccella und der Roskastanie finden sich ebenfalls besondere Säuren, welche den vorigen zur Seite zu stellen sind. Endlich liefern nach Boudet diejenigen Fettsubstanzen, welche Stearin-, Margarin-, Oleinsäure geben, nachdem sie durch salpetrige Säure eine Veränderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die Elaidinsäure; das auf gleiche Weise veränderte Ricinusöl bildet besondere Seifen, aus welchen die Palminsäure ausgeschieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettsäuren, und wahrscheinlich giebt es deren noch mehr. Es sind dieß die Säuren, welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die beim Ranzigwerden derselben bemerkbar werden; in diesem Falle nämlich wird ein Antheil der Fettsäure frei.

Die fixen Fettsäuren haben keinen Geruch, und die Flecken, welche sie erzeugen, sind beständige. Nur die Salze, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, sind im Wasser auflöslich; auch zersezt das kalte Wasser ihre Neu-

lze mit alkalischer Basis. Man verhindert diese Wir-
kungen, wenn man das Wasser mit etwas Alkali versetzt.
Alkohol löst diese neutralen Salze unverändert auf, und
Aether Schwefeläther kann ihnen einen Theil ihrer Säure
entziehen. Die flüchtigen Fettsäuren, haben alle Geruch.
Flecken, welche sie auf dem Papier machen, verschwin-
den in offener Luft nach und nach. Auf der Zunge lassen
sie im Rosten einen weissen Fleck zurück. Fast alle diese
Säuren sind in gewöhnlicher Temperatur flüchtig, während
von den ersteren nur zwei sind, welchen diese Eigenschaft
mangelt. Sie bilden eine weit größere Anzahl löslicher
Salze, als die fixen Fettsäuren.

Die flüchtigen Fettsäuren nähern sich schon der Benzoe-
säure ziemlich, indem wir sie in diesem Kapitel an die Spitze
stellen, wollen wir hierdurch die nahen Beziehungen andeu-
ten, welche zwischen ihnen und den im vorigen Kapitel zu-
erstmals aufgeführten Säuren existiren. Die Salze der Fettsäuren
sind sanft und weich anzufühlen, besonders die der fixen
Säuren, und zerfallen leicht. Werden sie aus ihren Verbin-
dungen mit Basen geschieden, so sind sie stets wasser-
haltig; ihr Wassergehalt ist aber von der Art, daß dessen
Verdunstung demjenigen gleichkommt, welcher in der zur Bil-
dung eines Neutralsalzes erforderlichen Drybmenge enthal-
ten ist.

3060. Es folgen hier diese verschiedenen Säuren:

Flüchtige Säuren:

Buttersäure,	Bodensäure,
Ziegensäure,	Delfhinsäure,
Rubensäure,	Fettsäure,
Sabadillensäure,	Baldriansäure,
Erotonsäure.	

Fixe Fettsäuren:

Talgssäure,	Ricinus-Talgssäure,
Margarinsäure,	Ricinusssäure,
Delsäure,	Ricinus-Delsäure,
Olaidinsäure	Palminsäure,
Roccellssäure,	Nesculinsäure.

Butter-säure.

Synonym. Butyrinsäure. Lat. *Acidum butyricum*.
 Franz. *Acide butyrique*.

Chevreul, *Recherches sur les corps gras*, S. 115.

3061. Die Buttersäure findet man in Begleitung der Ziegen- und Kuhssäure in dem Verseifungsprodukt der Butter. Ausser der Fettsubstanz, welche diese flüchtige Säure liefert, und welche man Butyrin genannt hat, existirt in der Butter noch eine große Menge eines anderen Fettes, welches nur fire Fettsäuren giebt. Die gewöhnliche Butter enthält auch eine gewisse Menge Käsesubstanz, welche nicht zur Klasse der fetten Körper zu rechnen ist. Um die Butter zu reinigen, erhält man sie einige Zeit lang in einer Temperatur, welche 60° nicht übersteigen darf; die fremdartigen Stoffe setzen sich nun am Boden des Gefäßes ab. Man dekantirt das Fett, indem man es in ein anderes Gefäß gießt, welches warmes Wasser von 40° enthält, mit welchem man es eine Zeit lang umrührt. Man läßt hierauf die gereinigte Butter auf der Oberfläche des Wassers erstarren.

Will man das Butyrin von einem großen Theil der andern Fettarten befreien, so muß man die Butter eine Zeit lang zwischen 16 und 19° zu erhalten suchen. Der minder leicht schmelzbare Antheil erstarrt dann nach und nach und man kann das noch flüssige Fett abgießen, in welchem das Butyrin enthalten ist. Vom letztern sondert man noch etwas Butter, wenn man es ungefähr bei 19° mit einem gleichen wasserfreien Alkohol eine Zeit lang in Berührung läßt und umrührt. Das Butyrin wird größtentheils von diesem aufgenommen und zwar immer noch mit etwas gewöhnlichem Butter. Im Rückstand bleibt dann noch ein wenig Butyrin, was sich nach diesem Verfahren durchaus nicht gänzlich vermeiden läßt.

3062. Man verseift nun das mehr oder minder gereinigte Butyrin, um sich die Buttersäure, Ziegen- und Kuhssäure zu verschaffen; zur Verseifung von 10 Theilen Butyr-

sind 4 Th. Kalihydrat erforderlich und die Operation dann leicht von Statten. Die erhaltene Seife wird auf, nachdem man sie in einer großen Menge Wassers gelöst hat, durch Weinsäure oder Phosphorsäure zerlegt, von welchen man einen Ueberschuß hinzugiebt. Man kocht dann, um die sich abscheidenden fixen Fettsäuren zu erhalten, wäscht diese aus und destillirt die filtrirte Flüssigkeit, welche mit dem Waschwasser vereinigt wird. In dem Destillationsprodukt finden sich nun die drei genannten Säuren vereinigt. Man sättigt diese Flüssigkeit mit Baryt und dampft dann bei gelinder Wärme bis zur Trockne ab.

Der Rückstand ist eine Gemenge von buttersäurem, fuchsäurem Baryt; er dient zur Bereitung der drei Salze, welche sich darin mit Baryt gesättigt vorfinden. Man kocht nun diese Gemenge nach und nach mit verschiedenen Mengen Wassers, wie z. B. mit 277 Wasser auf 100 Seifengemenge, so erhält man verschiedene Auflösungen: die erste Auflösung enthält das am meisten lösliche buttersäure Salz; die letzteren können bloß das mindest lösliche Salz enthalten, nämlich den fuchsäuren Baryt. Das mittlere Salz, welches eine mittlere Löslichkeit besitzt, findet sich besonders in den Auflösungen, welche man erhält, nachdem fast alles buttersäure Salz weggeschafft worden ist. Die 277 giebt das Gewicht des Wassers an, welches 100 Theile reiner buttersäurer Baryt zur Auflösung erfordern; mit andern Worten 100 Th. Wasser können 36 buttersäure, 8 ziegenäuren und eine 0,5 fuchsäuren Baryt auflösen. Man läßt die verschiedenen Flüssigkeiten, die man erhalten hat, krystallisiren und löst dann die Krystalle auf die gewöhnliche Weise auf; auf diese Weise trennt man die ursprünglich mit einander gemengten Salze immer mehr voneinander.

Bergelius räth die Trennung dieser drei Säuren auf folgende Weise zu bewerkstelligen. Man zerlegt ihre Verbindung mit Baryt, durch concentrirte Phosphorsäure, destillirt hierauf die sich abscheidende flüchtige Flüssigkeit, und

...er Auflösung verbleibenden An-
 ... Den Aether destillirt man wieder
 ... der Luft verdunsten. Das Ge-
 ... mit einem gleichen Gewichte
 ... die Buttersäure fast rein auflöst.
 ... den Rückstand ab und behandelt
 ... dadurch löst sich nun hauptsäch-
 ... Die Kuhssäure bleibt zurück. Nach-
 ... at man wohl, die unreinen Säuren
 ... und die erhaltenen Salze krystall-

... Baryt wird nun mit 63,36 Proz. kon-
 ... und mit eben so vielem Wasser ge-
 ... weidende Buttersäure wird defantirt
 ... me allein destillirt; hierauf mengt man sie
 ... Gewichte Chlorcalcium und destillirt sie,
 ... Tage damit in Berührung gewesen, auf

... Säure kann auch vom Baryt durch Phosphor-
 ... werden, wenn man auf einem Theil des
 ... dieser Säure von 1,12 spez. Gew. giebt.
 ... auf die Säure, indem man die Flüssigkeit
 ... t. Der größere Theil läßt sich schon durch
 ... trennen, nachdem man 0,12 Th. kon-
 ... versäure zugegeben hat; es bleibt aber stets
 ... Säure aufgelöst, welche man als Baryt-
 ... anen kann, wenn man die Flüssigkeit durch
 ... t. Derselbe Fall findet statt, wenn man
 ... zur Zersetzung des buttersauren Baryts an-

... Buttersäure ist eine klare farblose Flüssig-
 ... einem ätherischen Oele Aehnlichkeit hat. Sie
 ... bei 9° unter Null und kocht bei 100°. Durch
 ... leidet sie keine Veränderung, außer wenn sie
 ... in Berührung ist. Bei 10° wiegt sie 0,9675.
 ... art und der ranzigen Butter ähnlich. Der Ge-
 ... wurf und hintennach süßlich; zugleich erzeugt sie
 ... einen weißen Fleck. Auf dem Papier macht

ke Fettflecken, die allmählig wieder verschwinden. Mit reinem Wasser mischt sie sich in allen Verhältnissen, durch die Gegenwart einer verdünnten Säure aber vermindert sich ihre Löslichkeit bedeutend. Durch einen brennenden Körper wird sie sogleich entzündet. Die Buttersäure ist beinahe isomerisch mit der Aethylsäure und besteht nach Chevreul aus:

16 At. Kohlenstoff . . .	612,16	oder	62,33
11 At. Wasserstoff . . .	68,64		7,09
3 At. Sauerstoff . . .	300,00		30,58
<hr/>			
1 At. wasserfreie Säure .	980,80		100,00.

Die wasserhaltige Säure dagegen besteht aus:

1 At. wasserfreier Säure . . .	980,80	oder	89,61
2 At. Wasser	112,50		18,39
<hr/>			
	1093,30		100,00.

3094. Buttersaure Salze oder Butyrate (Butyrates). Der Sauerstoffgehalt der Säure in den neutralen buttersauren Salzen ist dreimal größer als der des Drydes. Es giebt auch basische Salze, z. B. Drittel buttersaures Bleioryd. Die trocknen buttersauren Salze sind gewöhnlich geruchlos; im feuchten Zustand riechen sie nach Butter; mit einer Säure in Berührung gebracht, entwickeln sie einen der Buttersäure ganz eigenthümlichen Geruch. In der Hitze zerfallen sie sich, und liefern Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und ein nicht saures Del von aromatischem Geruch, welches wahrscheinlich irgend ein Kohlenwasserstoff oder Butyron ist. Als Rückstand bleibt eine kohlige Substanz. Die neutralen buttersauren Salze sind auflöslich; viele derselben verlieren einen Theil ihrer Säure schon durch bloßes Abdampfen.

Buttersaures Kali. Es schmeckt süßlich und hinten nach butterartig. Es ist zerfließlich; 100 Th. Wasser lösen bei 15° C. 125 Th. von diesem Salze auf. Die konzentrirte Auflösung kann noch viel Buttersäure auflösen, ohne einen Geruch anzunehmen, und ohne die Fähigkeit zu erlangen, das kohlensaure Kali zu zersetzen, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.



Kapitel V.

Fettsäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettsäuren unterscheiden sich wesentlich von den bereits beschriebenen organischen Säuren schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sind sie starr, so haben sie das Ansehen eines Fettes oder Wachses; sehr häufig besitzen sie krystallinische Beschaffenheit, sind sie aber liquid, so gleichen sie den fetten Oelen, ohne flebrig zu seyn. Auf Papier geben sie, gleich allen Fettsubstanzen, Flecken. Diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, schmelzen im Allgemeinen schon unter 100° , und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid sind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle diese Säuren können verflüchtigt werden, wenigstens im luftleeren Raum oder in einem Gasstrom, und destilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettsäuren sind im reinen Zustande farblos; sie sind spezifisch leichter als das Wasser, und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Fetten und ätherischen Oelen auf.

Die Fettsäuren enthalten viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Kohlensäure und Wasser zu bilden. Sie entzündend sich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur sehr langsam. Durch Chlor werden sie zersetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht untersucht. Die meisten Säuren wirken nicht auf die Fettsäuren ein. In der Hitze werden sie jedoch durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, wobei Wasser,

Kohlensäure und schwefliche Säure oder Stickstoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelsäure und Salpetersäure mit vielen Fettsäuren in Berührung bringen, ohne daß diese Letzteren eine Veränderung erleiden; es findet nur eine einfache Auflösung statt, welche aber dem Anscheine nach als eine Verbindung zwischen diesen Säuren und der Schwefelsäure sich darstellt.

Alle Fettsäuren röthen das Lackmüß, wenigstens wenn sie erhitzt werden. Sie besitzen stets eine große stöchiometrische Zahl, haben aber nur ziemlich schwachsaure Eigenschaften. Nichts desto weniger können sie doch in der Hitze die kohlensauren Salze vollständig zersetzen und die neutralen borsauren Salze in saure borsaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul versuchte, einige derselben durch fortgesetzte Berührung mit einer kochenden Auflösung eines kohlensauren Alkalis zu sättigen, beobachtete er, daß durch dieses Mittel die Fettsäuren nicht vollkommen neutralisirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulsion in die Auflösung überging. Die flüchtigen Fettsäuren liefern in dieser Hinsicht verschiedene Resultate; gewöhnlich werden die kohlensauren Alkalien dadurch zersetzt.

Die meisten Fettsäuren finden sich nicht im freien Zustande in der Natur und werden gewöhnlich erst aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieser Säuren mit organischen Basen zu seyn scheinen. Die Säuren, welche diese neutralen Fettkörper liefern, lassen sich daraus unter verschiedenen Umständen abscheiden, wovon später die Rede seyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbasen, bei Anwesenheit des Wassers. Es bilden sich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten sind, indem sie aus der Vereinigung dieser Mineralbasen mit den Fettsäuren hervorgehen, während die organische Basis frei wird. Auf diese Weise erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthschaft und technisch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus diesen Basen und Fettsäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben später Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch diese Säuren gebildet werden.

2 ration, durch welche man aus den neutralen Fett-
basen diese Verbindungen erzeugt, heißt Be-

Die Fettsäuren lassen sich in zwei verschiede-
nen. Die eine begreift diejenigen in sich, wel-
che unlöslich sind und im luftleeren Raum
werden können; es sind die eigentlichen
Säuren; die andere Klasse schließt diejeni-
gen, welche sich im Wasser in größerer o-
der Menge auflösen und selbst bei gewöhnlichen
destillirt werden können; es sind die flüchtig-
en. Diese verdampfen schon bei gewöhnlichen
und destilliren, wenn man sie mit einer großen
erhitzt, während die erste Klasse beide Eigert-
umdehrt. Die Ricinsäure macht hievon jedoch ein-
e.

Unter den eigentlichen Fettsäuren sind drei, welche eine
Erwähnung verdienen, weil sie den größten Theil
des Fettes und Oeles bilden: es ist die Stearin-, Mar-
und Oleinsäure. Das Ricinusöl liefert drei
Säuren. In dem Fischen roccella und der Roska-
a sich ebenfalls besondere Säuren, welche den
Seite zu stellen sind. Endlich liefern nach Bonnet
diejenigen Fettsubstanzen, welche Stearin-, Margar-, Olein-
säure geben, nachdem sie durch salpetrige Säure eine Ver-
änderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die
Claidinsäure; das auf gleiche Weise veränderte Ricci-
nusöl bildet besondere Seifen, aus welchen die Palmin-
säure ausgeschieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettsäuren, und wahrschein-
lich giebt es deren noch mehr. Es sind die Säuren,
welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die
beim Ranzigwerden derselben bemerkbar werden; in diesem
Falle nämlich wird ein Antheil der Fettsäure frei.

Die fixen Fettsäuren haben keinen Geruch, und die
Flecken, welche sie erzeugen, sind beständige. Nur die Salze,
welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, sind im
Wasser auflöslich; auch zersezt das kalte Wasser ihre Neu-

destillir Temperatur 0,910. Sie destillirt unverändert in einer 100° noch übersteigenden Temperatur. Wasser von 20° löst kaum 1000 seines Gewichtes davon auf; der Alkohol dagegen löst sie in allen Verhältnissen auf. Sie hat einen Boockgeruch und riecht zugleich nach Schweiß.

Nach Chevreul enthält sie:

20 Mt. Kohlenstoff . . .	1357,9	oder 74,11	} 100
29 Mt. Wasserstoff . . .	181,2	9,74	
3 Mt. Sauerstoff . . .	300,0	16,15	
<hr/>			
1 Mt. wasserfr. Ruchsäure	1839,1	94,21	} 100
2 Mt. Wasser	112,5	5,79	
<hr/>			
1 Mt. wasserhalt. Säure	1951,6		

Ruchsaure Salze oder Caprate (Caprates). Der Sauerstoffgehalt der Säure beträgt das Dreifache der Sauerstoffmenge, welche in dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Drydquantum enthalten ist. Die feuchten Caprate riechen und schmecken nach ihrer Säure. In der Hitze zerfallen sie sich, unter Verbreitung eines aromatischen, aber zugleich boockähnlichen Geruches, der von einem besondern brenzlichen Del herrührt.

Ruchsaurer Baryt. Er erfordert zu seiner Auflösung das 200fache Gewicht Wasser von 20°. Die aus der wässerigen Auflösung sich bildenden Krystalle verlieren beim Erhitzen 2,2 Proz. an Gewicht, ohne daß sich ihr Glanz vermindert. Dieses Salz schmilzt, ehe es sich zersezt. Es schmeckt bitter und alkalisch. Die wäßrige Auflösung desselben zersezt sich nach und nach von selbst.

Butyrin. (Butyrine).

Chevreul, Recherches sur les corps gras, p. 192.

3067. Chevreul bezeichnet mit diesem Namen die aus der Butter geschiedene Fettsubstanz, die ihm die drei vorher aufgezählten Säuren lieferte. Wahrscheinlich ist sie nicht vollkommen rein, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Nach Chevreul hat das Butyrin folgende Eigenschaften.

Bei 19° ist ~~es~~ leichtflüssig und wiegt 0,908. Es ist fast immer gelb gefärbt, allein diese Farbe scheint ihm nicht eigenthümlich zu seyn, denn es giebt auch Buttersorten, welche ein beinahe ganz farbloses Butyrin liefern. Es riecht wie warme Butter und wird erst bei 0° starr.

Auf die Reagenspapiere wirkt das Butyrin nicht, löst sich im Wasser gar nicht, wohl aber in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol von 0,822 spec. Gew. auf. Eine Auflösung von 20 Th. Butyrin in 100 Th. kochendem Alkohol schien sich beim Erkalten zu trüben, während 120 Th. Butyrin, in 100 Th. Alkohol aufgelöst, durchsichtig blieben. Wahrscheinlich ist die letztere Flüssigkeit als eine Auflösung des Alkohols in Butyrin zu betrachten.

Destillirt man eine, nur wenig Butyrin enthaltende, Alkoholauflösung, so wird dieses Fett sauer. Läßt man aber das saure vom Weingeist geschiedene, nicht überdestillirte Butyrin mit in Wasser eingerührter kohlensaurer Magnesia digeriren, so erhält man nur Spuren von buttersaurer Magnesia; es ist daher nur sehr wenig Säure frei geworden. Das also behandelte Butyrin reagirt nicht mehr auf Lackmus, und hinterläßt nach dem Einäschern keinen Rückstand.

Das Butyrin verseift sich leicht, und liefert dann nicht weniger als fünf Säuren, nämlich: Ziegensäure, Kuhsäure, Buttersäure, Margarinsäure, Delsäure und endlich noch Glycerin oder Delsüß. Geschieht die Verseifung durch Kali und zersetzt man die erhaltene Seife durch Phosphorsäure, so erhält man eine wäßrige Flüssigkeit und eine Schicht, welche aus Margarin- und Delsäure besteht.

Wird die wäßrige Flüssigkeit destillirt, so liefert sie ein saures Produkt, welches die Buttersäure, Kuhsäure und Ziegensäure enthält; als fixer Rückstand bleibt das Delsüß.

Sabadillsäure.

Synon. Lat. Acidum sabadillicum. Franz. Acide cévadique.

Pelletier und Caventou, Gilberts Annalen LXV. 355.

3068. Die Sabadillsäure wird aus dem Dele dargestellt, welches man aus dem Sabadillsaamen, der Frucht von

Veratrum sabadilla erhält. Man zieht diesen Saamen durch Aether aus, und scheidet diesen wieder durch Verdampfen oder Destillation ab. Das rückständige Del wird durch Kali verseift, und die gewonnene Seife in sabadillsauren Baryt verwandelt, ganz auf die nämliche Weise, wie man bei Bereitung der Verbindungen der Baryterde mit der Buttersäure 2c. verfährt.

Das Barytsalz wird dann in einer Retorte durch Phosphorsäure, von der Konsistenz eines Syrupus, zersetzt; die abgeschiedene Sabadillsäure sublimirt sich in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln. Dem Geruche nach hat diese Säure Aehnlichkeit mit der Buttersäure; sie schmilzt bei 20° und erfordert zur Sublimation nur einige Grade mehr. Im Wasser, im Aether und Alkohol ist sie löslich.

Crotonsäure.

Synon. Iatrophasäure. Lat. *Acidum crotonicum*. Franz. *Acide crotonique*. *Acide iatrophique*.

Pelletier und Caventou, Buchner Repert. der Pharmazie VI, 300. Buchner, dessen Repert. f. d. Pharm. XIX, 185. XIV, 304. Brandes, dessen Archiv des Apoth. Ber. IV, 173. Rastner, dessen Archiv f. ges. Naturl. XVII, 125.

3069. Man bereitet diese Säure aus dem Granatillsaamen, indem man das Del dieses Saamens durch Aether oder Alkohol auszieht, und dann dasselbe Verfahren befolgt, wie bei Darstellung der Delphinsäure, Bockssäure u. s. w. Dieses Del läßt sich sogar verseifen, wenn man den ausgehülsten und gestoßenen Saamen mit Aeskali kocht. Man zersetzt den crotonsauren Baryt durch syrupdicke Phosphorsäure in einem Destillirapparat, dessen Vorlage bis zu 5° unter Null abgekühlt werden muß.

Die Crotonsäure ist blartig, und erstarrt bei 5° unter Null. Sie verflüchtigt sich schon merklich bei 2 bis 3 Grad unter Null, und verbreitet dann einen durchdringenden, edel-erregenden Geruch, der Augen und Nase reizt. Ihr Geschmack ist scharf, verursacht Entzündungen und wirkt giftig.

Crotonsaure Salze oder Crotonate. (Crotonates). Sie sind sämmtlich geruchlos.

Das crotonsaure Kali krystallisirt in rhomboidalen Prismen, welche an der Luft sich nicht verändern und in Alkohol von 0,85 schwierig auflöslich sind.

Der crotonsaure Baryt ist in Wasser und Alkohol sehr löslich. Das Magnesia-Crotonat löst sich dagegen im Wasser nur sehr wenig auf.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird durch ein auflösliches Crotonat isabellgelb gefällt; dagegen liefern die Kupfer-, Blei- und Silbersalze weiße Niederschläge mit crotonsaurem Ammoniak.

Bocksaure.

Synon. Hircinsäure. Lat. Acidum hircicum. Franz. Acide hircique.

Chevreul, a. a. O. p. 151.

3070. Man verseift vier Theile Bock- oder Hammeltalg mit 1 Th. Alkali und 4 Theilen Wasser. Die verdünnte Auflösung der Seife wird dann mit Phosphorsäure oder Weinsäure zersetzt; und man verfährt genau auf dieselbe Weise, als wenn man das Gemenge von buttersaurem, kuhsaurem oder ziegensaurem Baryt darstellen will.

Man erhält so den bocksauren Baryt, welchen man zersetzt, indem man ihn mit gleichen Mengen Schwefelsäure und Wasser destillirt. Die Bocksaure schwimmt dann in der Vorlage auf der Flüssigkeit, und wird jetzt mit Chlorcalcium destillirt.

Diese Säure ist selbst bei 0° noch liquid, wenig im Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. Sie röthet das Lackmuspapier, und riecht theils nach Essigsäure, theils bockartig. Am deutlichsten zeigt sich dieser Geruch im bocksauren Ammoniak.

Bocksaure Salze oder Hirciate. (Hirciates). Man kennt diese Salze noch sehr wenig, und Chevreul schloß nur aus einem Versuche, den er mit einer sehr kleinen Menge bocksauren Baryt anstellte, daß in einem neutralen Hirciate

das mit 100 Th. Säure verbundene Dryd 8,13 Th. Sauerstoff enthalte.

Bodsaures Kali. Es ist ein zerfließliches Salz.

Bodsaurer Baryt ist wenig im Wasser löslich.

Hircin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. D. p. 193.

3071. Noch hat man dieses Fett nicht in solcher Menge dargestellt, um es so genau wie das Thranfett und Butterfett untersuchen zu können. Ein wesentlicher Charakter desselben ist, daß es beim Verseifen Bodsäure liefert. Es findet sich im Bod- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. Im Alkohol ist es weit löslicher als das Olein.

Delphinsäure.

Synon. Lat. *Acidum phocaenicum*, Franz. *Acide phocénique* oder *delphinique*.

Chevreul a. a. D. p. 99.

3072. Man gewinnt diese Säure aus der Seife, welche mittelst Kali aus dem Thran des Delphins (*Delphinus globiceps*) oder noch besser aus demjenigen Antheil dieses Thrans, welcher in der Kälte in einem höchstens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Wasser verdünnten Alkohols aufgelöst bleibt, bereitet wird. Man stellt daraus zuerst den delphinsauren Baryt dar, und zersetzt diesen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöste Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelsäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Wassers verdünnt worden. Es scheidet sich dann fast alle Delphinsäure aus der Flüssigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöst bleibt, kann mit viel Wasser gemengt, durch Destillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinsäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballenstrauchs (*Viburnum opulus*).

Die Delphinsäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Del, und ist noch bei 9° unter Null flüssig. In freier Luft

ferstoff seyn muß. Alle neutralen Phocenate sind im Wasser löslich.

Delphinsaures Kali. Man erhält es durch Zusammenbringen der Delphinsäure mit kohlensaurem Kali. Es hat einen stechenden süßlichen, hintennach alkalischen Geschmack. Es deliquesceirt stark; seine Auflösung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinsaure Natron ist zerfließlich.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und reagirt schwach alkalisch. An der Luft verwittert er und verliert 2,44 Prozent Wasser. Er löst sich in dem Doppelten seines Gewichts Wasser von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Wasser von 20° zur Auflösung. Eine verdünnte Auflösung zersezt sich nach und nach von selbst und verbreitet einen Geruch nach altem Käse, indem sich kohlensaurer Baryt und schleimige Flocken absetzen.

Delphinsaurer Strontian. Dieses Salz ist zerfließlich.

Delphinsaures Blei. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und verwandelt sich leicht beim Abdampfen seiner Auflösung in Drittel-delphinsaures Blei; dieses basische Salz ist im Wasser sehr wenig löslich und seine Auflösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. D. p. 190.

3073. Das Thranfett ist bei 17° sehr flüßig. Sein spezifisches Gew. ist 0,954. Es besitzt einen schwer zu beschreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aether-ähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinsäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löst es in der Siedhize in großer Menge auf. Destillirt man eine sehr verdünnte Alkohollösung, so erhält man Thranfett, welches das Lackmus röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure ist sehr gering, wovon man sich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magnesia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali verseift gaben:

Trockene Delphinsäure . . .	32,82	} 106,82.
Delsüß	15,00	
Wasserhalt. Oleinsäure . . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, so daß er sich auflöst. Beim Erkalten setzen sich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett concentrirt sich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löst man es aufs Neue in schwachem Alkohol auf, so sondert sich zwar eine Fettsubstanz daraus ab, allein es läßt sich auf diese Weise nicht gänzlich davon reinigen.

Fettsäure.

(Acide sébique, oder Acide sébacique von T h e n a r d).

3074. Diese Säure wurde von T h e n a r d entdeckt. Man erhält sie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Destillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure aufnimmt. Die wässrige Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet und defantirt worden, wird mit essigsaurem Blei behandelt, welches sogleich einen Niederschlag von fettsaurem Blei erzeugt. Nachdem dieses ausgesüßt und getrocknet ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die frei gewordene Fettsäure löst sich sehr leicht auf, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und krystallisirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man sie gänzlich von Schwefelsäure; diese Säure ist geruchlos, und fast ebenso ganz geschmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich; im warmen Wasser ist sie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine starke Säure in ein concentrirtes fettsaures Salz, so fällt Fettsäure nieder. Diese enthält:

Baldriansäure.

249

C ¹⁰	. .	765,20	65,69
H ¹⁶	. .	100,00	8,58
O ¹	. .	300,00	25,73

Wasserfreie Fettsäure 1165,20 100,00

Die wasserhaltige Säure enthält ein Atom Wasser:

Fettsaure Salze. Das fettsaure Kali, Natron und Ammoniak sind auflöslich; dagegen aber sind die Blei-, Quecksilber- und Silbersalze dieser Säure unlöslich.

Baldriansäure.

Synon. Valeriansäure. Lat. Acidum valerianicum. Franz. Acide valérique oder valérianique.

Grote Brandes Archiv f. d. Pharm. XXXIII, 160. XXXVIII, 1. — Penz, ebend. XXVIII, 3. — Trommsdorff, neues Journal der Pharm. XXIV, 1, 134. Wintler, Buchner Rep. XXXXIV, 180. Trautwein, Kastners Archiv f. Ch. u. Met. VIII, 281 u. 459.

3075. Man gewinnt diese Säure aus der Baldrianwurzel, indem man sie mit Wasser der Destillation unterwirft. Es geht in die Vorlage Wasser und ein Del über, welche beide Baldriansäure enthalten. Das Wasser wird durch kohlensaures Kali gesättigt, und das Del mit Aetkali geschüttelt. Die wässrigen Flüssigkeiten werden hierauf vereinigt und durch Abdampfen concentrirt; auf die concentrirte Salzmasse wird dann so viel Schwefelsäure gegossen, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich ist, und das Ganze bis zur Trockne destillirt. Man erhält nun in dem Recipienten eine Auflösung von Baldriansäure in Wasser, auf welcher die übrige Säure als ein öliges Hydrat schwimmt.

Trommsdorff rath, das saure Del mit kohlensaurer Magnesia zu destilliren. Das Del geht als neutrale Flüssigkeit über, und es bleibt baldriansaure Magnesia in der Retorte, der man gerade so viel Schwefelsäure zugebt, als die Magnesia erfordert, wodurch dann die Baldriansäure abgeschieden wird. Ueber Chlorcalcium darf diese Säure nicht destillirt werden, weil sie dadurch zersetzt würde.

Die wasserhaltige Baldriansäure kocht bei 132° und starzt noch nicht bei 21° unter Null. Ihr spec. Gewicht 0,944 und nach Trautwein nur 0,930. Sie brennt hellleuchtender Flamme, und macht auf Papier Fettfleck welche wieder bei gelindem Erhitzen verschwinden.

Diese Säure ist ölarartig, farblos, löst sich in der 30 theiligen Menge Wassers, in allen Verhältnissen aber in Aether und Aether auf. Terpentinöl löst nur wenig davon. Ihr saurer und stechender Geruch theilt sich allen Baldrianpräparaten mit. Sie schmeckt sauer und erzeugt auf Zunge einen weißen Fleck. Nach Essling enthält die Baldriansäure:

20 At. Kohlenstoff . .	765,20	59,3
20 At. Wasserstoff . .	125,00	9,7
4 At. Sauerstoff . .	400,00	31,0
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Säure	1290,20	100,0
<hr/>		
20 At. Kohlenstoff . .	765,20	64,9
18 At. Wasserstoff . .	112,50	9,5
3 At. Sauerstoff . .	300,0	25,6
<hr/>		
1 At. wasserfreie Säure	1177,70	100,0

Diese Säure zersetzt nicht allein die kohlensauren Salze, sondern treibt sogar die Benzoesäure aus ihren Verbindungen.

Baldriansäure Salze oder Valerate. (Valé-tes). Alle bekannten, neutralen baldriansauren Salze sind im Wasser auflöslich, und besitzen einen eigenthümlich süßlichen Geschmack.

Das Kali- und Natron-Valerat sind zerfließlich. In sehr concentrirten Auflösungen nehmen beim Erkalten gelartige Konsistenz an.

Der baldriansäure Baryt trocknet beim Abdampfen an ohne zu krystallisiren; er zerfließt an der Luft nicht.

Die Valerate des Kalks und der Magnesia krystallisiren in kleinen Nadeln; das letztere Salz zeichnet sich durch seinen zuckersüßen Geschmack besonders aus.

Das baldriansaure Blei setzt sich, bei langsamem Abdampfen seiner Auflösung, in blättrigen Krystallen ab. Wird die Solution aber schnell concentrirt, so nimmt sie Sympson'sistenz an und wird beim Erkalten dick wie Terpentin.

Das baldriansaure Quecksilberoxyd löst in der Siedhitze einen Ueberschuß der Basis auf, läßt aber beim Erkalten ein basisches Salz fallen.

Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erhaltene baldriansaure Silber erscheint in käsigen Flocken, welche nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse sich verwandeln. Es löst sich in Wasser auf und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel bei gelindem Abdampfen in glänzenden Blättchen wieder ab.

Es leuchtet ein, daß die baldriansauren Salze noch genauer zu studiren sind. Was die Säure selbst betrifft, so möchte erst noch zu untersuchen seyn, ob sie nicht durch einfache Drydation des Baldrianöls entsteht, wofür die stöchiometrische Formel dann $C^{20}H^{20}O^2$ wäre, was Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung des wasserhaltigen Terpentindöls $C^{20}H^{16} + H^4O^2$ hätte, welches Blanchet und Sell analysirt haben. Meine Analyse stimmt aber nicht mit der ihrigen überein. Uebrigens stünde sonach doch das Baldrianöl in sehr einfacher Beziehung zu dem Terpentindöl, weil letzteres das erstere durch bloße Absorption des Wassers zu erzeugen vermag.

Die nähere Beziehung, in welcher die ätherischen Oele zu den flüchtigen Fettsäuren zu stehen scheinen, zeigt, daß die Anzahl der letzteren in der Folge sehr beträchtlich werden kann, und beweist ferner, daß diese Körper der Benzoesäure angereiht werden müssen, wie bereits früher erwähnt worden; übrigens darf man wohl mit Recht zwischen der Baldriansäure und dem Baldrianöl ähnliche Verhältnisse annehmen, als diejenigen sind, welche zwischen der Benzoesäure und dem Bittermandelöl existiren.

Salzsäure.

Synon. Stearinsäure. Lat. Acidum stearicum. Franz. Acide stéarique.

Ehrenl, a. a. D. p. 21. Braconnot, Ann. de Chi
XGIII, 250. Gussow, Berl. Jahresbericht. Jahrg. XXX, 2, 1.

3076. Der Name dieser Säure wird von dem griechischen Wort *stearos*, Falg, hergeleitet, theils weil sich dieselbe in großer Menge bei der Verseifung des Falges bildet, theils aber auch, weil sie am meisten zur festen Konsistenz der Fettsubstanzen beiträgt. Sie ist geschmacklos und geruchlos, schmilzt bei 70°C . und krystallisirt beim Erstarren in glänzenden, verworren durch einander gewachsenen Nadeln. Sie röthet Lackmus, wenn sie erwärmt wird. In kochendem Alkohol löst sie sich in jedem Verhältniß auf; sehr concentrirte Auflösungen setzen bei mäßigem Erkalten anfangs perlmutterartig glänzende Blättchen ab, zuletzt aber erstarrt die ganze Masse.

In einem gleichen Gewichte Aether löst sie sich vollständig auf und krystallisirt daraus wieder beim Erkalten.

Destillirt man die Säure unter gewöhnlichem Luftdruck so wird eine kleine Menge davon zersetzt. Im luftleeren Raume destillirt sie unverändert über. Sie entzündet sich und brennt an der Luft gleich dem Wachs.

Die Stearinsäure löst sich auch in Schwefelsäure an, mit welcher sie eine Verbindung eingeht, die durch Wasser im krystallisirten Zustande gefällt wird. Beide Säuren zerfallen sich in der Hitze wechselseitig. Die Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, löst sie aber in der Wärme auf und bildet dann eine neue Säure aus ihr.

Die Falgssäure ist unter den drei Säuren, welche die gewöhnlichen Fette liefern, minder schmelzbar, und auflöslich in den verschiedenen Auflösungsmitteln; ferner sind ihre Salze ebenfalls weniger schmelzbar, härter und minder löslich als die entsprechenden margarinsäure- und ölsäuren Salze.

Am besten läßt sich die reine Stearinsäure darstellen, wenn man doppelt stearinsaures Kali, während des Kochens mit Wasser, durch Salzsäure zersetzt.

Von der noch anhängenden Säure wird sie durch Waschen mit warmem Wasser gereinigt, dann in kochendem Alkohol aufgelöst, woraus sie wieder beim Erkalten krystallisirt.

das mit 100 Th. Säure verbundene Dryd 8,13 Th. Sauerstoff enthalte.

Bocksaures Kali. Es ist ein zerfließliches Salz.

Bocksaurer Baryt ist wenig im Wasser löslich.

Hircin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. D. p. 195.

3071. Noch hat man dieses Fett nicht in solcher Menge dargestellt, um es so genau wie das Thranfett und Butterfett untersuchen zu können. Ein wesentlicher Charakter desselben ist, daß es beim Verseifen Bocksaure liefert. Es findet sich im Bock- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. Im Alkohol ist es weit löslicher als das Olein.

Delphinsäure.

Synon. Lat. Acidum phocaenicum. Franz. Acide phocénique oder delphinique.

Chevreul a. a. D. p. 99.

3072. Man gewinnt diese Säure aus der Seife, welche mittelst Kali aus dem Thran des Delphins (*Delphinus globiceps*) oder noch besser aus demjenigen Antheil dieses Thrans, welcher in der Kälte in einem höchstens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Wasser verdünnten Alkohol aufgelöst bleibt, bereitet wird. Man stellt daraus zuerst den delphinsauren Baryt dar, und zersetzt diesen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöste Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelsäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Wassers verdünnt worden. Es scheidet sich dann fast alle Delphinsäure aus der Flüssigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöst bleibt, kann mit viel Wasser gemengt, durch Destillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinsäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballstrauchs (*Viburnum opulus*).

Die Delphinsäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Del, und ist noch bei 9° unter Null flüssig. In freier Luft

kochenden Auflösung noch 40 — 50fache Menge Wassers beifügt. Es setzt sich dann doppelt-talgsaures Kali in krystallinischen Blättchen ab. Derselbe Erfolg findet statt, wenn man zur Alkohollösung viel Wasser giebt, oder wenn man an 1 Th. krystallisirten Salzes 3000 bis 5000 Th. kaltes Wasser gießt. In diesen Fällen hält das Wasser nur Kali mit Spuren von Stearinsäure zurück. Läßt man im Gegentheil Natrium mit talgsaurem Kali kochen, so entziehen 100 Th. desselben diesem Salze 0,16 doppelt-talgsaures Kali, und die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nicht.

Das talgsaure Kali besteht aus:

1 Mt. Talgsäure . . .	3347,00	oder	85,04
1 Mt. Kali . . .	589,91		14,96
	<hr/>		<hr/>
	3936,91		100,00

Man erhält es, wenn man 2 Th. Stearinsäure, 2 Th. Natrium mit 40 Th. Wasser, oder auch 1 Th. doppelt-talgsaures Kali mit 1 Th. Kali digerirt. Während des Erhitzens scheidet sich dann das neutrale Salz in Körnern ab, und es bleibt Natrium in der Flüssigkeit. Man nimmt nur das Salz heraus, und löst es in der 15 bis 20fachen Menge kochenden Alkohols von 0,821 spec. Gew. auf. Beim Erkalten krystallisirt es daraus in glänzenden Blättchen. Man kann das talgsaure Kali auch durch Behandlung der Kaliseife mit Alkohol erhalten. Um diese aber zu bereiten, bringt man in eine Abdampfschale 100 Th. Schöpsentalg, (oder in Ermangelung desselben Schweinsfett oder Rindstalg), 100 Th. Wasser und 25 Th. Natrium; man erhitzt alles zusammen bis ungefähr 100°, giebt während der Operation immer so viel Wasser mehr hinzu, als verdampft, und rührt beständig dabei um. Die Verseifung hat stattgefunden, wenn alles Fett verschwunden ist, und man nur eine homogene Auflösung hat; die ist dann ein Gemenge von talgsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Kali. Man behandelt dieses nun mit Alkohol, welcher das talgsaure Kali und das margarinsaure und ölsaure Salz entweder aufnimmt oder zurückläßt. Die sauren Salze lassen sich dagegen leichter von einander scheiden.

serstoff seyn muß. Alle neutralen Phocenate sind im Wasser löslich.

Delphinsaures Kali. Man erhält es durch Zusammenbringen der Delphinsäure mit kohlensaurem Kali. Es hat einen stechenden süßlichen, hintennach alkalischen Geschmack. Es deliquesceirt stark; seine Auflösung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinsaure Natron ist zerfließlich.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und reagirt schwach alkalisch. In der Luft verwittert er und verliert 2,41 Prozent Wasser. Er löst sich in dem Doppelten seines Gewichts Wasser von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Wasser von 20° zur Auflösung. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach von selbst und verbreitet einen Geruch nach altem Käse, indem sich kohlensaurer Baryt und schleimige Flocken absetzen.

Delphinsaurer Strontian. Dieses Salz ist zerfließlich.

Delphinsaures Blei. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und verwandelt sich leicht beim Abdampfen seiner Auflösung in Drittel delphinsaures Blei; dieses basische Salz ist im Wasser sehr wenig löslich und seine Auflösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. D. p. 190.

3073. Das Thranfett ist bei 17° sehr flüchtig. Sein spezifisches Gew. ist 0,954. Es besitzt einen schwer zu beschreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aetherähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinsäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löst es in der Siedhitze in großer Menge auf. Destillirt man eine sehr verdünnte Alkohollösung, so erhält man Thranfett, welches das Lackmüß röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure ist sehr gering, wovon man sich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magnesia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali versetzt gaben:

Trockene Delphinsäure . .	32,82	} 106,82.
Delßiß	15,00	
Wasserhalt. Oleinsäure . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, so daß er sich auflöst. Beim Erkalten setzen sich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett konzentriert sich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löst man es aufs Neue in schwachem Alkohol auf, so sondert sich zwar eine Fettsubstanz daraus ab, allein es läßt sich auf diese Weise nicht gänzlich davon reinigen.

Fettsäure.

(Acide sébique, oder Acide sébacique von T h e n a r d).

3074. Diese Säure wurde von T h e n a r d entdeckt. Man erhält sie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Destillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure aufnimmt. Die wässrige Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet und defantirt worden, wird mit essigsaurem Blei behandelt, welches sogleich einen Niederschlag von fettsaurem Blei erzeugt. Nachdem dieses ausgesüßt und getrocknet ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die frei gewordene Fettsäure löst sich sehr leicht auf, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und krystallisirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man sie gänzlich von Schwefelsäure; diese Säure ist geruchlos, und fast ebenso ganz geschmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich; im warmen Wasser ist sie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine starke Säure in ein concentrirtes fettsaures Salz, so fällt Fettsäure nieder. Diese enthält:

Doppelt-talgsaures Kali. Man löst 1 Th. Seife-
 deren Bereitung so eben beschrieben worden, in 6 Th. Was-
 ser unter Mitwirkung der Wärme auf, und giebt dann zur
 Auflösung 50 bis 60 Th. kaltes Wasser. Es setzt sich eine perl-
 mutterglänzende Masse ab, die aus doppelt-talgsaurem und
 doppelt-margarinsaurem Kali besteht. Fügt man hierauf
 nochmals Wasser zu, so kann man noch ein neues Quantum
 dieser Salze gewinnen, das nun aber schon mit doppelt-öl-
 saurem Kali gemengt ist. Man löst diese Krystalle in der
 20 bis 24fachen Menge warmen Alkohols von 0,82 auf, und
 aus dieser Auflösung setzt sich beim Erkalten das Bi-
 stearat ab, welches nun von Bioleat und größtentheils auch
 von Bimargarat frei ist. Durch wiederholtes Auflösen in
 Alkohol und Umkrystallisiren wird es vollkommen gereinigt;
 seine Reinheit läßt sich daran erkennen, daß die daraus abge-
 schiedene Säure erst bei 70° schmilzt.

Das Kalibistearat bildet silberglänzende Schuppen, die
 zerbrochen sind, sich sanft anfühlen, und bei 100° noch nicht
 schmelzen. Kaltes Wasser verändert dieses Salz nicht, aber
 durch viel kochendes Wasser kann es zersetzt werden, indem
 es ihm Alkali entzieht und es in Quadristearat umwandelt.
 Der Aether verwandelt es in der Siedhize in ein neutrales
 Stearat, das als Rückstand bleibt, und in Stearinsäure, welche
 sich mit Spuren von Kali auflöst. 100 Th. absoluter Alkohol
 lösen in der Siedhize 27 Th. doppelt-stearinsaures Kali auf,
 halten aber bei 24° nur 0,36 Th. davon zurück. Ein kleiner
 Antheil dieses Salzes wird durch den Weingeist sogar zer-
 setzt, der mit dem Bistearat etwas Stearinsäure auflöst. Das
 in Alkohol aufgelöste Bistearat reagirt nicht auf die Pflan-
 zefarben. Mit etwas Wasser aber in Berührung gebracht,
 zeigt es saure Reaction. Durch große Mengen Wassers wird
 es zersetzt, und es fällt ein Quadristearat nieder, während
 die Auflösung alkalisch wird; es wird sonach hierdurch eine
 entgegengesetzte Reaction ausgeübt. Das doppelt-talgsaure
 Kali besteht aus:

2 At. Stearinsäure	6694,00	oder	90,53
1 At. Kali	589,91		7,96
2 At. Wasser	112,50		1,51
	<hr/>		<hr/>
	7396,41		100,00

Salzsaure Salze.

...: phosphorsaures Kali. Dieses Salz schmilzt
...: und zerfällt in aufsteigenden. Im kochenden Wasser

neutrales Natrium. Die Talgsäure bietet mir
verschiedene Erzeugnisse dar, wie mit Kali. De
mit der Salzsäure der Wärme $\frac{1}{2}$, neutrales talgsaures Na
mit der Salzsäure beim Erkalten zu einer gallert
artigen Masse über, und nach in glänzende durch
sichtige Kristalle über, die etwas alkalisch schmecken
und in sehr geringer Menge in
etwa 100 Theile Äther von 0,821 lösen in
etwa 100 Theile Natrium auf, bei 10° ab
scheiden mit diesem Salz gesätt
igt, und hat jedoch na
ch der Auflösung ein Säureüber

Man bereitet ihn durch be-
stimmte Auflösungen. Er
schmilzt bei hinreichender
Erwärmung und zeigt der talgähn-
lichen Beschaffenheit.

... 2 Th. Serrett = talgiaure Blei
... 1 Th. emulgerende Kalija
... löst ungefähr 1/2 Th
... etwas mehr als 2 Th
... befeiden. Der Rest
... Terpentinöl löst es in

... ist ein Zerkentinel ebenfalls
... im Herbst ist es sich nie
... stehenden Mischel
...

Die zweite Art ist sehr schmerzhaft. Man bereitet
eine Lösung von Kaliumpermanganat; unmittelbar kann
die entzündete Wunde mit dieser Lösung bespritzt werden.

S t e a r o n.

Bussy, Journ. de pharm. t. 19. pag. 643.

3078. Die Stearinsäure liefert, wenn sie mit dem reinen Theil Aethylalkohol destillirt wird, einen dem Aceton ähnlichen Körper. Es ist derselbe das Stearon, welches zusammengesetzt ist aus

136 At. Kohlenstoff	5203,36	oder 84,73
134 At. Wasserstoff	837,50	13,63
1 At. Sauerstoff	100,00	1,64
<hr/>		
1 At. Stearon	6140,86	100,00

Das Stearon schmilzt bei 86°; es ist minder löslich im Alkohol und im Aether als das Margaron. Das Stearon und Margaron geben eine schöne Flamme und schmelzen nur bei höherer Temperatur, weshalb man sie mit Vortheil statt Wachs, bei der Beleuchtung anwenden könnte; sie haben aber, wie die Margarinsäure und Stearinsäure den Nachtheil, im geschmolzenen Zustande etwas zu sehr flüchtig zu sein.

S t e a r i n o d e r T a l g s t o f f.

Chevreul, a. a. O. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, 389. Caussure, Schweigg. J. XXVIII, 389. Vogel, Ann. de Chim. XXXVIII, 154. Gussierow, Gehler Repert. d. org. Ch. L, 192. Lecanu, Ann. de Ch. et de Ph. LV, 192.

3079. Behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur gewisses Quantum Hammeltalg so lange mit Aether, bis Fettsubstanz ihr Volumen nicht mehr vermindert, so besteht der Rückstand aus Stearin. Auch erhält man es, indem man auf Hammeltalg, der zuvor im Wasserbad geschmolzen worden, 5 bis 6 Volumen Aether gießt, und dann das Gemenge abkühlen läßt. Man preßt es dann stark aus, und erhält so einen Rückstand von festem Stearin, welches weiß, geruchlos und geschmacklos erscheint.

Stark gepreßt, stellt es sich gleich dem Wallrath oder Stearinsäure in kleinen glänzenden Blättchen dar. Geschmolzen und wieder erkaltet, ist es eine nicht krystallinische Masse, durchscheinend wie Wachs, aber viel spröder, denn

es läßt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 45°C ; wird es stärker erhitzt, so kocht es und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, aus welchem man durch Pressen oder Krystallisation in Alkohol die Stearinsäure ausscheidet.

Der Alkohol, selbst wenn er ganz wasserfrei ist, löst es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von schneeähnlichen Flocken fast gänzlich wieder fallen.

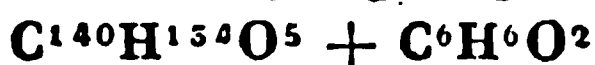
Kochender Aether löst es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkaltet, enthält derselbe davon nicht mehr als $\frac{1}{125}$ seines Gewichtes.

Eine concentrirte Aetzkaliauflösung löst das Stearin unter Beihülfe der Wärme auf, indem sich eine wahre Seife bildet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Wasser löslich ist.

Zersetzt man die wäßrige Auflösung dieser Seife durch Salzsäure, so erhält man reine Talg- und Stearinsäure, welche sich vom Wasser abscheidet. In der von der Zersetzung der Seife herrührenden sauren Flüssigkeit, findet man eine gewisse Menge Glycerin oder Delsüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinsäure und 8 Th. Delsüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenstoff . .	5586,00	78,02
140 At. Wasserstoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerstoff . .	700,00	9,78
	<hr/>	
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel



übereinstimmt, in welcher man 1 Atom wasserfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls wasserfreiem Delsüß haben würde.

Im Schöpsentalg existirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es ist auch, obschon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs vorhanden.

Das Menschenfett, welches Chevreul als ein eigen-
thümliches hinstellt, weil es bei der Verseifung keine Stear-
insäure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Substanz,
welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich ist, und
die Ähnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Unter-
suchung derselben ist bis jetzt noch nicht vorgenommen
worden.

D e l s ü ß .

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's
Süß, Delzucker, Glycerin. Franz. Glycérine.

Scheele, dessen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784 II, 328.
Frém. Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. O. 209 u. 338.
Pufferow, Kaffner n. Archiv I, 83. Bogen, Journ. de Pharm.
IV, 226.

3080. Das Delsüß ist ein Produkt der Verseifung des
Stearins, so wie der meisten Fette oder Oele. Man kannte
es ehemals nur unter dem Namen süßes Prinzip der
Oele. Es ist ein liquider, farbloser, geruchloser, syrupar-
tiger Körper von süßem Geschmack, der nicht fähig ist zu
krystallisiren. Sein specif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C.
In der Luft absorbiert es Wasser; es löst sich im Wasser in
allen Verhältnissen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, ent-
zündet es sich. Der Destillation unterworfen, zerfällt es sich
größtentheils.

Die Salpetersäure verwandelt es in Sauerfleesäure,
und die Schwefelsäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht
verändert, eben so wenig wirkt eine Metallsolution darauf ein.

Das Glycerin bildet sich oder scheidet sich ab, jedesmal
wenn man ein Fett oder Oel der Einwirkung einer Base
aussetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd rea-
giren dergestalt auf die Fette, daß das Delsüß frei wird;
man zieht besonders das letztere zu diesem Endzweck vor,
und bringt gleiche Theile Olivenöl und fein pulverisirte Glätte
mit Wasser in einen Kessel. Hierauf kocht man das Gemenge
und giebt Wasser in dem Verhältniß zu, als dasselbe verdampft.
Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbren-
nen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

es läßt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 45°C ; wird es stärker erhitzt, so kocht es und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, aus welchem man durch Pressen oder Krystallisation in Alkohol die Stearinsäure ausscheidet.

Der Alkohol, selbst wenn er ganz wasserfrei ist, löst es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von schneeähnlichen Flocken fast gänzlich wieder fallen.

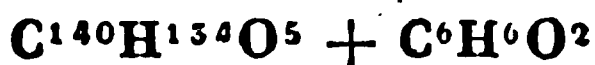
Kochender Aether löst es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkaltet, enthält derselbe davon nicht mehr als $\frac{1}{15}$ seines Gewichtes.

Eine concentrirte Aetzalkaliauflösung löst das Stearin unter Beihilfe der Wärme auf, indem sich eine wahre Seife bildet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Wasser löslich ist.

Zersetzt man die wäßrige Auflösung dieser Seife durch Salzsäure, so erhält man reine Talg- und Stearinsäure, welche sich vom Wasser abscheidet. In der von der Zersetzung der Seife herrührenden sauren Flüssigkeit, findet man eine gewisse Menge Glycerin oder Delsüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinsäure und 8 Th. Delsüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenstoff . .	5586,00	78,02
140 At. Wasserstoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerstoff . .	700,00	9,78
	<hr/>	
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel



übereinstimmt, in welcher man 1 Atom wasserfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls wasserfreiem Delsüß haben würde.

Im Schöpsentalg existirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es ist auch, obschon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs vorhanden.

Das Menschenfett, welches Chevreul als ein eigen-
thümliches hinstellt, weil es bei der Verseifung keine Stear-
säure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Substanz,
welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich ist, und
die Aehnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Unter-
suchung derselben ist bis jetzt noch nicht damit vorgenommen
worden.

D e l s ü ß .

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's
Stß, Delzucker, Glycerin. Franz. Glycérino.

Scheele, dessen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784. II, 328.
Frém y Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. D. 209 u. 338.
Gusserson, Kastner n. Archiv I, 83. Bogel, Journ. de Pharm.
IV, 225.

3080. Das Delsüß ist ein Produkt der Verseifung des
Stearins, so wie der meisten Fette oder Oele. Man kannte
es ehemals nur unter dem Namen süßes Prinzip der
Oele. Es ist ein liquider, farbloser, geruchloser, syrupar-
tiger Körper von süßem Geschmack, der nicht fähig ist zu
krystallisiren. Sein spezif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C.
An der Luft absorbiert es Wasser; es löst sich im Wasser in
allen Verhältnissen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, ent-
zündet es sich. Der Destillation unterworfen, zerfällt es sich
größtentheils.

Die Salpetersäure verwandelt es in Sauerkleesäure,
und die Schwefelsäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht
verändert, eben so wenig wirkt eine Metallsolution darauf ein.

Das Glycerin bildet sich oder scheidet sich ab, jedesmal
wenn man ein Fett oder Del der Einwirkung einer Base
aussetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd rea-
giren dergestalt auf die Fette, daß das Delsüß frei wird;
man zieht besonders das letztere zu diesem Endzweck vor,
und bringt gleiche Theile, Olivenöl und fein pulverisirte Glätte
mit Wasser in einen Kessel. Hierauf kocht man das Gemenge
und giebt Wasser in dem Verhältniß zu, als dasselbe verdampft.
Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbren-
nen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

Glätte und das Del verschwinden, nun allmählig und man erhält eine gelblich weiße Masse, das Emplastrum album coctum der Pharmazenten. Man gießt dann warmes Wasser hinzu und bekantirt die wässrige Flüssigkeit. Hierauf filtrirt man diese und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, welcher Schwefelblei daraus fällt. Man filtrirt aufs Neue und dampft die Flüssigkeit im Wasserbad ab. Der syrupartige Rückstand ist das Glycerin, welches zuletzt noch unter dem Rezipienten der Luftpumpe concentrirt wird.

Das Delsüß enthält, so wie es in den Fetten existirt:

6 At. Kohlenstoff	. .	229,56	oder	49,20
6 At. Wasserstoff	. .	37,50		8,00
2 At. Sauerstoff	. .	200,00		42,80
		467,06		100,00

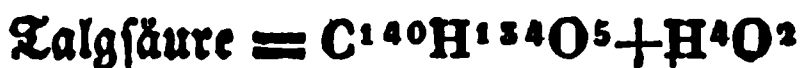
So wie man das Delsüß erhält, sind außerdem noch zwei Atome Wasser in demselben enthalten, und seine stöchiometrische Formel wird sonach $C^6H^6O^2 + H^2O$ oder

6 At. Kohlenstoff	. .	229,56	oder	30,60
8 At. Wasserstoff	. .	50,00		8,65
3 At. Sauerstoff	. .	300,00		51,75
		579,56		100,00

Demnach und indem man das Stearin als Beispiel annimmt, läßt sich die Theorie der Seifenbildung leicht aufstellen. Man hat also



welche bilden



Nämlich bei andauernder Einwirkung des Wassers und einer Basis bindet das Fett oder Del Wasser, wodurch das Delsüß zum Hydrat wird, während die fettige Säure oder Säuren sich in Salze verwandeln, die man Seifen nennt. Aber auch die neu gebildeten Säuren verbinden sich, wenn man sie isolirt darstellt, mit so viel Wasser, als sie zur Hydratbildung nöthig haben.

Margarinsäure.

Synon. Lat. Acidum margaricum. Franz. Acide margarique.

Ehrenst., a. a. D. p. 59. Gusserson, Sechner Repert. d. organ. Ch. I, 44.

3081. Die Margarinsäure ist der Talgsäure außerordentlich ähnlich. Sie ist etwas leichter schmelzbar und erfordert nur 60° um flüssig zu werden. In Beziehung auf Schmelzbarkeit und Löslichkeit steht die Margarinsäure zwischen der Talgsäure und der Delsäure, nähert sich aber schon weit mehr der erstern als der zweiten. Ihr Name ist dem griechischen Wort μαργαρινος, Perle, abgeleitet, weil sowohl die Säure, als auch das doppelt margarinsaure Kali Perlmutterglanz besitzt.

Man bereitet die Säure, indem man das neutrale oder doppelt margarinsaure Kali oder das margarinsaure Blei durch sehr verdünnte kochende Salzsäure zersetzt. Man läßt die abgeschiedene Säure hierauf erstarren, wäscht sie aus, schmilzt sie und läßt sie im Alkohol krystallisiren. Man erhält sie auch, indem man das Menschenfett destillirt und das Destillationsprodukt zwischen Fliesspapier andrückt, und es in Alkohol auflöst. Es besteht die Margarinsäure aus:

70 Mt. Kohlenstoff	. 2675,4	oder 79,053
65 Mt. Wasserstoff	. 405,6	12,010
3 Mt. Sauerstoff	. 300,0	8,937
<hr/>		
1 Mt. wasserfreie Margarinsäure	3381,0	100,000
1 Mt. wasserfr. Säure	3381,0	96,8
2 Mt. Wasser	. . . 112,5	3,2
<hr/>		
1 Mt. wasserhalt. Säure	3493,5	100,0

Berzelius bemerkt, daß wenn die analysirte Säure etwas Delsäure enthielte, welche minder reich an Wasserstoff als sie selbst ist, so sey es leicht möglich, daß die wahre Mischung der Margarinsäure eigentlich folgende wäre:

70 Mt. Kohlenstoff	. . 2675,4	oder 78,38
67 Mt. Wasserstoff	. . 418,1	12,59
3 Mt. Sauerstoff	. 300,0	9,03
<hr/>		
1 Mt. Säure	. . . 3393,5	100,00

Die Stearinsäure so wie die Margarinsäure könnten dann als zwei Dryde des nämlichen Radikals betrachtet wer-

den. Chevreul hat die Stearinsäure anfangs margarinsäure genannt, weil er geneigt war, beide Säuren als zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals zu betrachten.

Margarinsaure Salze oder Margarate (Margarates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure.

Margarinsaures Kali. Man bereitet es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, oder wählt auch wohl Seifen hierzu, welche viel Margarinsäure und so wenig als möglich Stearinsäure enthalten. Die aus Menschenfett oder Gänsefett bereiteten eignen sich hierzu am besten, indem sie nur Margarinsäure und Oelsäure enthalten. Auch die Olivenölseife kann man hierzu anwenden. Man sucht davon zuerst das ölsäure Kali zu entfernen, gerade wie man bei Darstellung des talgsauren Kalis verfährt. Da die Neutralsalze schwieriger als die sauren zu scheiden sind, so ist es besser, sich zuerst, selbst wenn man ein neutrales Margarat bereiten will, das Bimargarat zu verschaffen. Sollte es noch Bistearat enthalten, so müßte man die ersten, mittelst Alkohol krystallisirten, Produkte zurückstellen. Hat man das Bimargarat, so läßt sich daraus das Neutralsalz darstellen, wenn man es mit 20 Th. Wasser und 1 Th. Kali erhitzt.

Das neutrale Margarat ist weicher als das Stearat, und krystallisirt aus kochenden Weingeistlösungen in minder glänzenden Blättchen. Mit der zehnfachen Menge Wassers von 70° liefert es eine klare Auflösung, welche bei 60° trübe zu werden anfängt, und endlich bei 15° eine Gallerte bildet. Eine noch größere Menge Wassers verwandelt es in Bimargarat. Das margarinsaure Kali absorhirt bei 12° sein eigenes Gewicht Wasser aus feuchter Luft, ohne jedoch flüssig zu werden. 100 Th. Alkohol können in der Kälte 1,21 Theile und in der Wärme 10 Theile davon aufgelöst halten.

Der Schwefeläther entzieht ihm in der Wärme etwas Margarinsäure.

100 Theile Alkohol von 0,834 lösen 31,37 Th. doppeltmargarinsaures Kali bei 67°C. auf, halten aber davon bei 20° nur 1,31 Theile zurück. Gießt man zur heißen Auflösung

sehr viel Wasser, so verwandelt sich dieses Salz in ein anderes, welches einen größern Säureüberschuß enthält.

Margarinsaure Natriumsalze. Sie haben die größte Aehnlichkeit mit den margarinsauren Kalisalzen. Das Neutralsalz löst sich in dem 10fachen Gewicht Wassers von 80° auf, und die Auflösung erstarrt bei 54° zur gallertähnlichen Masse, die aus neutralem und etwas saurem Salz besteht.

Margarinsaures Blei. Man kennt ein saures, neutrales und basisches Bleisalz. Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugte Neutralsalz enthält chemisch gebundenes Wasser und schmilzt bei 75 bis 80°. Das auf trockenem Wege erhaltene Salz schmilzt bei 106 bis 112°. Kochender Weingeist von 0,823 löst ungefähr drei Procent davon auf; um es aber leicht aufzulösen, muß man es in Weingeist aufgeschlämmt erhalten, um das Zusammenbacken zu verhüten. Kochender Aether von 0,737 löst davon ein Procent auf.

Das margarinsaure Blei läßt sich leicht vom ölsauren Salz durch kalten Aether scheiden, welcher das erstere Salz nicht merklich auflöst, wohl aber das zweite bei länger fortgesetztem Digeriren aufnimmt.

M a r g a r o n .

Bussy, Journ. de Pharm. XIX, 535.

3082. Destillirt man die Margarinsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Kalk aus einer Retorte und theilt man die nach und nach übergehenden Produkte durch Wechseln der Vorlagen, so erhält man anfangs etwas Wasser, dann eine weiche Masse, welche das Margaron enthält. Die letzten Antheile der Säure zersetzen sich vollständiger, denn gegen das Ende der Operation gehen gefärbte Produkte über.

Es bleibt in der Retorte ein Gemenge von Kalk und kohlensaurem Kalk mit etwas Kohle, welche den Rückstand schwarz färbt. 40 Grammen Margarinsäure auf diese Weise behandelt, geben 28 Grammen von dem festen, gelblichen Product. Preßt man dieses zwischen Fließpapier, so lange es

drauf noch Flecken macht, so liefert es 20 Grammen trockne Substanz, welche man wiederholt mit kochendem Alkohol behandelt. Nach eifsmaligem Auskochen findet man, daß der Schmelzpunkt der letzten aufgelösten Portion 77° erreicht und nun unveränderlich fest bleibt.

Die durch Destillation des Talges und durch Auspressen und Krystallisation mittelst Alkohol erhaltene Margarinsäure ist der durch Verseifen gewonnenen, vorzuziehen, weil sie keine Stearinsäure enthält, und leicht von den mit ihr verbundenen flüchtigen Produkten gereinigt werden kann.

Ähnliche Resultate erhält man, wenn man margarinsauren Kalk in einer Retorte erhitzt.

Die durch die beschriebenen verschiedenen Methoden erhaltene Substanz ist ganz weiß, und perlähnlich glänzend, wenn man sie aus dem Alkohol nimmt, in welchem sie sich niedergeschlagen hat. Sie schmilzt bei 77° und bildet beim Erkalten eine verworren krystallisirte Masse, die dem äußern Ansehen nach der Margarinsäure oder dem Wallrath gleicht. Sie leitet die Electricität nicht und wird durch Reiben oder Pressen stark elektrisch. Reibt man sie in einem Achat-Mörser, so richten sich oft die Theilchen in die Höhe und hängen sich an das Pistill. Erhitzt man sie in einer Retorte, so kocht sie bei starker Hitze und geht fast ganz unverändert über, ohne einen Rückstand zu lassen. In hoher Temperatur brennt sie mit sehr heller, nicht rußender Flamme. Dasselbe findet statt, wenn man einen in dieselbe getauchten Docht oder Papier anzündet. Sie löst sich in kochendem Alkohol von 36° auf, jedoch weit weniger als die Margarinsäure, indem der Weingeist nur den fünfzigsten Theil seines Gewichtes davon aufnimmt. Die Masse zertheilt sich anfänglich in Kügelchen, die zu Boden fallen, und durch Umschütteln sich nach und nach auflösen. Beim Erkalten fällt aber der größte Theil wieder nieder. Auch das Wasser präcipitirt sie aus dieser Auflösung. Weingeist von 40° löst sie leichter und in größerer Menge auf; die Auflösung erstarrt beim Wiedererkalten. Schwefeläther löst in der Wärme mehr als ein Fünfzigstel seines Gewichtes auf, allein beim Erkalten fällt der größte Theil wieder heraus. Warmer Essigäther löst viel davon, während des Erkaltes aber

erstarrt die Flüssigkeit zur perlglänzenden Masse. Auf gleiche Weise verhält sich das Terpentinöl. Diese Substanz mischt sich beim Schmelzen nicht mit dem Phosphor, löst aber davon etwas auf. Mit Campher vereinigt sie sich in allen Verhältnissen.

Mit einer concentrirten kochenden Kalilauge behandelt, erleidet sie keine Veränderung. Von der Schwefelsäure wird sie gefärbt, und unter Entbindung von schwefeliger Säure zersetzt. Erhitzt man 1 Gramm davon mit 2 Grammen Schwefelsäure in einer Glasröhre, so färbt sich die Substanz zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz, indem sie sich vollständig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Reaction ist mit beträchtlicher Entwicklung von schwefeliger Säure und kleinen Detonationen begleitet. Die Salpetersäure greift sie nur sehr schwach und zwar allein nur unter Mitwirkung der Wärme an. Bringt man sie in einer erwärmten Röhre mit einem Strom trocknen Chlorgases zusammen, so verwandelt sie sich gänzlich in ein farbloses, durchsichtiges Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur liquid und klebrig sich darstellt.

Diese Substanz, welche Bussy Margaron nannte, hat einige Aehnlichkeit mit dem Paraffin, dem es hinsichtlich seiner Zusammensetzung sich nähert; es unterscheidet sich auch wieder wesentlich von demselben, weil es bei 77° schmilzt, während das Paraffin schon bei 36° flüssig wird, und die Schwefelsäure es zersetzt, was bei dem Paraffin nicht statt findet.

Das Margaron enthält:

68 At. Kohlenstoff . . .	2601,68	oder	83,37
67 At. Wasserstoff . . .	418,75		13,42
1 At. Sauerstoff . . .	100,00		3,21

3120,43

100,00.

Das Margaron, dessen stöchiometrische Formel $C^{68}H^{67}O$ ist, kann auch als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Kohlenensäure betrachtet werden, denn $C^{68}H^{67}O = CO + C^{67}H^{67}$. Dem zufolge drängt sich natürlich der Gedanke auf, daß wenn man das Margaron mit Alkalien in hoher Temperatur behandelte, man ihm das halbe Atom

Kohlensäure, welches es bilden kann, entziehen, und man Paraffin erhalten könnte. Dieß geschieht auch wirklich, aber nur unvollkommen; ohne Zweifel deshalb, weil sich das Margarin und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht verbinden, und weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons es der Basis nicht gestattet, vollständig und an allen Punkten darauf einzuwirken, indem ein Theil davon stets der Reaction sich entzieht. Demungeachtet aber erhält man, wenn sie mit der Hälfte ihres Gewichts Aetzkalk destillirt wird, als Produkt eine Substanz, deren Schmelzpunkt ungefähr 60° ist, und die, ihrem Verhalte nach, dem Paraffin nahe steht. Der Rückstand enthält etwas kohlensauren Kalk. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, wenn man diese Behandlung öfter wiederholte, man das Margaron vielleicht vollständig in Paraffin würde umwandeln können.

Demnach also verwandelt sich die Margarinsäure, welche als eine Verbindung von Kohlensäure mit Doppeltkohlennwasserstoff betrachtet werden kann, sich anfangs, wenn man ihr durch Destillation mit Kalk die zwei Drittel Kohlensäure, welche sie bilden kann, entzieht, in Margaron und endlich, wenn man ihr das letzte Drittel derselben entzieht, so verwandelt sie sich in Paraffin.

M a r g a r i n.

Lecanu, Pogg. Ann. XXXI, 638. Jos, Erdmann u. Schn Seidel Journ. f. prakt. Chem. I, 43.

3083. Es ist dieß wahrscheinlich die feste Substanz welche das unreine Stearin begleitet, und welche den in Aether löslichen Antheil ausmacht.

Es existirt im Hammeltalg, im Schweinfett und in einigen andern thierischen Fettsubstanzen. Man stellt es dar indem man die Aetherflüssigkeiten, welche man bei Behandlung des Hammeltalgs Behufs der Stearinbereitung erhält der freiwilligen Verdunstung überläßt. Wenn diese Flüssigkeiten einen Theil der aufgelösten festen Substanz abgeschieden haben, so sammelt man die Flocken auf Leinwand, drückt sie stark aus, und erhitzt sie anhaltend im Wasserbad.

Die erhaltene Substanz ist viel leichter schmelzbar, als das oben beschriebene reine Stearin, denn es schmilzt schon bei 47°.

Es verhält sich gegen Alkohol, es sey dieser warm oder kalt, ungefähr wie das Stearin; kalter Aether aber löst es in größerer Menge auf, so daß ein Gemenge von zwei Grammen dieser Substanz mit fünf Grammen Aether eine vollständige Auflösung bei 18° bildet. Nimmt man ein Gemenge von 10 Th. Aether und 2 Th. der Fettsubstanz, so ist die Auflösung bei + 16° vollkommen und trübt sich erst bei + 12°.

Kalkalkali verwandelt es einerseits in Glycerin, und andererseits in eine saure Masse, die größtentheils aus einer bei 66° schmelzbaren Säure besteht.

Um die Elementar-Mischung kennen zu lernen, und die Natur der bei Berührung mit Metallen sich bildenden Säure näher zu erforschen, sind neue Versuche nöthig.

D e l s ä u r e.

Synon. Oleinsäure. Acidum oleosum. Franz. Acide oléique.

Ehebreul, a. a. D. pag. 75. Braconnot, Ann. de Ch. XCIII, 250. Süsserow, Berl. Jahresbericht Jahrg. XIX, 2, 1.

3084. Man bereitet die Delsäure, indem man ölsaures Blei oder Kali durch verdünnte Salzsäure oder aufgelöste Weinsäure zersetzt. Es scheidet sich dann die Delsäure von der sauren Flüssigkeit in Form eines Oels, welches man abnimmt, und mit warmem Wasser schüttelt. Zuweilen enthält sie etwas Margarinsäure, welche man dadurch wegschafft, daß man sie allmählig immer größerer Kälte aussetzt; hat die Margarinsäure Krystalle gebildet, so scheidet man sie durch Filtriren ab. Man wiederholt diese Operation so lange, bis die Säure selbst bei 0° keine Krystalle mehr liefert. Ist sie braun gefärbt, so schafft man den Farbstoff weg, indem man sie in Alkohol auflöst und durch Wasser wieder fällt.

Lösung langsam ab, so erhält man dieses krystallisiert.

Kali läßt sich auch auf andere Weise von der Seife in heißem Wasser auf und fängt hinzu, wodurch Bimargarat und auch Bingsäure in der Seife existirt, abgeschieden man durch Filtriren von der Flüssigkeit kocht diese hierauf ab, und sättigt das freie durch Salzsäure; nun verdünnt man aber Wasser, filtrirt und wiederholt diese Operation, als sich durch Zugabe eines großen noch eine perlmutterglänzende Substanz als zurückbleibende ölsaure Kali zu erhalten die Auflösung ab, und fügt Chlorkalium. Meist vom Wasser scheidet. Man bringt Papier, preßt es aus und löst es in Wasser auf, um es vollends zu reinigen.

Kali schmeckt bitter und zugleich alkalisch. In Gewichte Wassers gemengt, schwillt es zu durchsichtige Gallerte. Verdoppelt man es noch, so erhält man eine syrupähnliche Masse. Ein noch größeres Wasserquantum und es scheint, daß sich nach geraumer Zeit, ures Meist daraus absetzt. Das Alkali Salz, welches das Kalioleat nicht zerlegen diese Verbindung vom Wasser, welches sie in feuchter Luft schwillt es langsam auf, und alles absorbiren dann fünf Theile Wasser, Alkohol ein gleiches Gewicht ölsaures Kali im Erkalten fest. Alkohol, welcher nur die viertes davon aufgelöst enthält, trübt sich 46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüssigkeit. Aether löst nur 3,43 Proz. in der Siedhitze und trübt sich beim Erkalten nicht. Das Kali bildet eine gallertartige Masse, welche in großen Menge Wassers gemengt werden kann aufgelöst, noch zerlegt zu werden. Es ist sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

Die reine Oelsäure ist ein farbloses Oel von etwanzigstem Geruch und Geschmack. Sie wiegt 0,893 bei 1 und erstarrt bei einigen Graden unter Null zu einer weißen aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Sie löst sich nicht merklich im Wasser auf, und mischt sich in allen Verhältnissen mit Weingeist von 0,822. Sie röthet das Lackmuspapier und verbindet sich leicht mit Margarins- und Stearinsäure verhält sich auch, wie diese Säuren, bei der Destillation.

Nach Chevreul wäre sie zusammengesetzt aus:

140 At. Kohlenstoff	•	5350,8	oder	51,09
120 At. Wasserstoff	•	748,8		11,34
5 At. Sauerstoff	•	600,0		7,57
<hr/>				
2 At. wasserfr. Oelsäure	•	6599,6		96,7
4 At. Wasser	•	225,0		3,3
<hr/>				
2 At. wasserhalt. Oelsäure		6824,6		100,0

Oelsäure Salze oder Oleate (Oleates). In diesen Salzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis, wie in den stearinsäuren Salzen, nämlich wie 5:2, wenn das Salz neutral ist. Sie unterscheiden sich äußerlich von den talg- und margarinsäuren Salzen wesentlich. Gewöhnlich sind sie nicht fähig zu krystallisiren, und diejenigen, welche nicht gänzlich unlöslich sind, haben vor dem Austrocknen schleimige Konsistenz. Im Allgemeinen sind sie leicht schmelzbar.

Oelsäures Kali. Will man dieses Salz nicht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen bereiten, so scheidet man es aus einer an Oelsäure sehr reichhaltigen Kaliseife, wie z. B. aus Hanf- oder Leinölseife, welche fast ganz aus ölsäurem Salz besteht, und nur einige Procente margarinsäures Kali enthält.

Man behandelt die gut ausgetrocknete Seife mit absolutem kaltem Alkohol, der nur das Oleat auflöst. Hierauf dampft man die Auflösung zu Trockne ab, und nimmt den Rückstand wieder in der möglichst kleinen Menge wasserfreien kalten Alkohols auf, um noch etwas margarinsäures Salz abzuscheiden. Das ölsäure Kali ist nun fast rein. Dampft

man die Weingeistlösung langsam ab, so erhält man dieses Salz zuweilen krystallisirt.

Das ölsaure Kali läßt sich auch auf andere Weise bereiten. Man löst die Seife in heißem Wasser auf und fügt noch viel Wasser hinzu, wodurch Bimargarat und auch Bistat, wenn Talgsäure in der Seife existirt, abgeschieden wird, welche beiden man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt. Man dampft diese hierauf ab, und sättigt das freigewordene Kali durch Salzsäure; nun verdünnt man abermals mit vielem Wasser, filtrirt und wiederholt diese Behandlung so lange, als sich durch Zugabe eines großen Quantums Wasser noch eine perlmutterglänzende Substanz abscheidet. Um das zurückbleibende ölsaure Kali zu erhalten, dampft man die Auflösung ab, und fügt Chlorkalium hinzu, welches das Oleat vom Wasser scheidet. Man bringt dieß nun auf Fließpapier, preßt es aus und löst es in wasserfreiem Alkohol auf, um es vollends zu reinigen.

Das ölsaure Kali schmeckt bitter und zugleich alkalisch. Mit dem zweifachen Gewichte Wassers gemengt, schwillt es auf, und bildet eine durchsichtige Gallerte. Verdoppelt man diese Wassermenge noch, so erhält man eine syrupähnliche fadenziehende Masse. Ein noch größeres Wasserquantum trübt es nicht, aber es scheint, daß sich nach geraumer Zeit, ein schleimiges saures Oleat daraus absetzt. Das Aethylkali oder ein lösliches Salz, welches das Kaliolate nicht zersetzen kann, scheidet diese Verbindung vom Wasser, welches sie aufgelöst erhält. In feuchter Luft schwillt es langsam auf, und drei Theile des Salzes absorbiren dann fünf Theile Wasser, bei 50° löst der Alkohol ein gleiches Gewicht ölsaures Kali auf, und wird beim Erkalten fest. Alkohol, welcher nur die Hälfte seines Gewichtes davon aufgelöst enthält, trübt sich bei 12° und hält 46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüssigkeit zurück. Der Aether löst nur 3,43 Proz. in der Siedhize davon auf, und trübt sich beim Erkalten nicht. Das doppelt-ölsaure Kali bildet eine gallertartige Masse, welche mit der fünfzehnfachen Menge Wassers gemengt werden kann, ohne weder aufgelöst, noch zersetzt zu werden. Es löst sich in Alkohol sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

in der Wärme auf. Die Auflösung röthet das Lackmüs, ~~da~~
 lein die geröthete Flüssigkeit wird beim Zugießen einer hi-
 reichenden Menge Wassers wieder blau, obgleich sich ke-
 merklicher Niederschlag bildet.

Delsaures Natron. Es riecht sehr wenig u-
 schmeckt schwach alkalisch. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{2}$ seines ~~Ge-~~
 wichts davon auf; eine größere Wassermenge fällt kein sa-
 res Olear daraus, wenigstens nicht in einem kurzen Zei-
 raum.

Delsaurer Baryt. Er ist geschmacklos und im Was-
 ser unlöslich. Kochender Alkohol löst etwas davon auf. ~~312~~
 Delsäure ist er löslich.

Delsaure Magnesia bildet weiße, halb durchschei-
 nende Körner, welche zwischen den Fingern erweichen.

Delsaures Kupfer. Es ist grün und schmilzt schon
 in der Sonnenwärme.

Delsaures Blei. Das saure Salz ist bei 25° flüß-
 ig, und bildet unterhalb dieser Temperatur eine leimartige
 Masse. Der Alkohol löst in der Siedhize etwas davon auf,
 und setzt beim Erkalten ein Neutralsalz wieder ab. Terpen-
 tinöl und Steinöl lösen es, so wie das neutrale Olear auf.

Das neutrale Salz hält Wasser zurück, wenn es auf
 nassem Wege bereitet worden. Es schmilzt zwischen 62 und
 67° . Der Alkohol und Aether lösen es in der Kälte lang-
 sam, in der Wärme aber schnell auf, ohne seine Neutralität
 zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Bussy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

5085. Behandelt man die Delsäure, ebenso wie die bei-
 den vorigen Säuren mit Kalk, so erhält man auch kohlen-
 sauren Kalk als Rückstand, das übergegangene Produkt aber
 ist eine flüssige Substanz, welche sogleich bei Beginn der
 Operation sich zeigt. Sie setzt nur Spuren einer festen
 Substanz ab. Diese Masse ist weder sauer noch läßt sie sich
 verseifen, und scheint in Beziehung auf die Delsäure das
 jenige zu seyn, was das Margaron und Stearon im Ver-
 gleich mit den beiden vorigen Säuren sind. Da die Del-

saure nur sehr schwierig rein zu erhalten ist, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüssigen Destillationsprodukten vollkommen rein abgeschieden werden kann, so war es bisher auch nicht wohl möglich, seine Zusammensetzung auszumitteln und das Verhältniß zu bestimmen, in welchem es zu der Delsäure steht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß seine Mischung der der Delsäure entspricht, nachdem Kohlensäure von ihr abgezogen ist; und wenn man für die erstere die Formel $C^{140}H^{120}O^5$ annimmt, so müßten die des Oleons $C^{130}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^5 - C^4O^4$ seyn.

Elaidin.

G. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverflossenen Jahren suchte Boudet, Apotheker in Marseille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterscheiden, und fand, daß das salpetersaure Quecksilber das Olivenöl schneller erstarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf diese Weise zu prüfen, wird weiter unten speziell beschrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieser Reaction erzeugt werden, näher studiren. Nach Boudet wirkt das salpetersaure Quecksilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure, weshalb man auch statt dieses Salzes die salpetrige Säure selbst bei Bereitung dieser neuen, von ihm zuerst aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflasche, und giebt man drei Procente seines Gewichtes salpetriger Säure hinzu, die mit neun Procenten Salpetersäure von 38° gemischt worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, so findet man, daß das Del nach 70 Minuten so fest geworden ist, daß es in der Flasche beim Umstürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, so bedarf es zur Hervorbringung dieses Effectes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{100}$ salpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

in der Wärme auf. Die Auflösung röthet das Lackmus, allein die geröthete Flüssigkeit wird beim Zugießen einer hinreichenden Menge Wassers wieder blau, obgleich sich kein merklicher Niederschlag bildet.

Delsaures Natron. Es riecht sehr wenig und schmeckt schwach alkalisch. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf; eine größere Wassermenge fällt kein saures Oelat daraus, wenigstens nicht in einem kurzen Zeitraum.

Delsaurer Baryt. Er ist geschmacklos und im Wasser unlöslich. Kochender Alkohol löst etwas davon auf. In Delsäure ist er löslich.

Delsaure Magnesia bildet weiße, halb durchscheinende Körner, welche zwischen den Fingern erweichen.

Delsaures Kupfer. Es ist grün und schmilzt schon in der Sonnenwärme.

Delsaures Blei. Das saure Salz ist bei 25° flüssig, und bildet unterhalb dieser Temperatur eine leimartige Masse. Der Alkohol löst in der Siedhitze etwas davon auf, und setzt beim Erkalten ein Neutralsalz wieder ab. Terpenöl und Steinöl lösen es, so wie das neutrale Oelat auf.

Das neutrale Salz hält Wasser zurück, wenn es auf nassem Wege bereitet worden. Es schmilzt zwischen 62 und 67° . Der Alkohol und Aether lösen es in der Kälte langsam, in der Wärme aber schnell auf, ohne seine Neutralität zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Bussy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

3085. Behandelt man die Delsäure, ebenso wie die beiden vorigen Säuren mit Kalk, so erhält man auch kohlensauren Kalk als Rückstand, das übergegangene Produkt aber ist eine flüssige Substanz, welche sogleich bei Beginn der Operation sich zeigt. Sie setzt nur Spuren einer festen Substanz ab. Diese Masse ist weder sauer noch läßt sie sich verseifen, und scheint in Beziehung auf die Delsäure dasjenige zu seyn, was das Margaron und Stearon im Vergleich mit den beiden vorigen Säuren sind. Da die Del-

säure nur sehr schwierig rein zu erhalten ist, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüssigen Destillationsprodukten vollkommen rein abgeschieden werden kann, so war es bisher auch nicht wohl möglich, seine Zusammensetzung auszumitteln und das Verhältniß zu bestimmen, in welchem es zu der Delsäure steht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß seine Mischung der der Delsäure entspricht, nachdem Kohlensäure von ihr abgezogen ist; und wenn man für die erstere die Formel $C^{140}H^{120}O^5$ annimmt, so müßten die des Oleons $C^{136}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^5 - C^4O^4$ seyn.

E l a i d i n.

§. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverfloßenen Jahren suchte Boudet, Apotheker in Marseille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterscheiden, und fand, daß das salpetersaure Quecksilber das Olivenöl schneller erstarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf diese Weise zu prüfen, wird weiter unten speziell beschrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieser Reaction erzeugt werden, näher studiren. Nach Boudet wirkt das salpetersaure Quecksilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure, weshalb man auch statt dieses Salzes die salpetrige Säure selbst bei Bereitung dieser neuen, von ihm zuerst aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflasche, und giebt man drei Procente seines Gewichtes salpetriger Säure hinzu, die mit neun Prozenten Salpetersäure von 38° gemischt worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, so findet man, daß das Del nach 70 Minuten so fest geworden ist, daß es in der Flasche beim Umstürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, so bedarf es zur Hervorbringung dieses Effectes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{200}$ salpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

Hanföl, Leinöl, Rußöl, Rohn- und Bucheckernöl werden selbst nicht starr durch Zusatz eines Fünffzigstel salpetriger Säure, welche mit drei Fünffzigstel Salpetersäure gemischt worden. Dagegen erstarren das Oliven-, Mandel-, Haselnuß- und Acajounußöl mehr oder minder schnell und liefern dasselbe Produkt, nämlich eine neue Fettsubstanz, welche **Elaidin** genannt hat.

Auch das Ricinusöl erstarrt, liefert aber ein eigenthümliches Produkt, welches weiter unten näher betrachtet werden soll. Das Kerpöl ist noch nicht untersucht worden.

Diese starren Oele sind weiß oder gelblich, je nachdem man Untersalpetersäure (S. 512) oder salpetersaures Quecksilber anwendet. In beiden Fällen riechen sie nach gelber Pomade, und nach Verlauf von einigen Tagen zeigt sich an der Oberfläche eine Art weißer Efflorescenz, welche viel leichter als die Masse ist. Alkohol löst bei 36° sehr wenig davon auf, entzieht ihnen aber die eigenthümliche gelbe Farbe. Die durch Untersalpetersäure veränderten Oele wirken nicht auf das Lackmüs; wenn sie aber durch Einwirken des salpetersauren Quecksilbers erzeugt worden sind, so reagiren sie schwach sauer und zeigen einige besondere Eigenschaften, die den Verbindungen zukommen, welche die Untersalpetersäure in diesem letztern Reagenz begleiten.

Alle diese Eigenschaften besitzen die vier angeführten Arten gemeinschaftlich. Was die hier beschriebenen betrifft, so sind sie nur in dem Olivenöl nachgewiesen worden; jedoch darf man sie auch der Analogie nach, dem süßen Mandelöl, dem Haselnußöl und dem Acajounußöl beilegen.

Das durch salpetersaures Quecksilber starr gemachte Olivenöl reducirt das Quecksilber; und nach einiger Zeit ändert sich seine gelbe Farbe in Grau. Erhitzt man das selb gewordene Olivenöl mit Weingeist, so wird es ganz weiß wie Schweinfett. Wird es zwischen Fließpapier ausgepreßt, so nimmt dieses etwas Oelsubstanz auf, und läßt **Elaidin** zurück.

3087. Das reine **Elaidin** wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak und eben so wenig durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gefärbt, was beweist, daß die durch die

Th. Sauerstoff enthalten zu wasserhaltiger Säure; in den Neutralsalzen sind 100 Th. dieser Säure mit einer Drybmenge verbunden, welche 2,935 Sauerstoff enthält.

Elaidsäure Salze. (Elaïdates). Boudet erhielt neutrales elaidinsäures Kali und Natron, indem er Elaidsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückstand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaidinsäure Salz auflöste. Mittels der wässerigen Auflösungen von elaidinsäurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft die übrigen elaidinsäuren Salze.

Elaidsäures Natron. Es krystallisirt aus einer Alkohollösung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure selbst. Aus seiner in der Wärme bereiteten wässerigen Auflösung scheidet es sich durch langsames Abdampfen in silberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflösung mit einer großen Menge Wassers, so trübt sie sich, wird alkalisch und setzt krystallinische Blättchen von doppelt elaidinsäurem Natron ab.

Das elaidinsäure Kali krystallisirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält sich übrigens wie das Natronsalz.

Die elaidinsäure Magnesia scheint im Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaidinsäure Blei ist etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Wasser. Das Quecksilbersalz ist etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgssäure.

Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Bussy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

3089. Die bisher beschriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber auch andere von geringerem Interesse, welche sich bilden, wenn man auf ähnliche Weise das Ricinusöl behandelt, das durch diese Art von Reactionen, so wie durch seine Eigen-

Erhitzt man das Elaidin rasch in einer Glasretorte, so kommt es bald ins Kochen. Ein starker durchdringender Geruch ist bemerkbar; es entbindet sich Gas und man erhält in der Vorlage ein liquides Produkt, welches ungefähr die Hälfte des angewandten Elaidinvolums beträgt, und das beim Erkalten butterartige Konsistenz annimmt.

Dieses Produkt enthält Wasser, Essigsäure, ein flüchtiges stark riechendes Del, ferner eine brenzlich-ölige Flüssigkeit und zeichnet sich besonders durch seinen Elaidinsäuregehalt aus.

Man scheidet diese Säure von den andern sie begleitenden Substanzen durch Waschen mit warmem Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren mittelst Alkohol. Ist es rein dargestellt worden, so besitzt es dieselben Eigenschaften, wie die durch Einwirken der Alkalien auf Elaidin erhaltene Elaidinsäure.

Die letzten Produkte der Destillation sind den ersten sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch davon wesentlich durch ihre dunkelbraune Farbe, und indem sie nur sehr wenig Elaidinsäure noch enthalten; dagegen findet sich eine andere Säure darin, welche in kleinen, im Wasser löslichen Nadeln krystallisirt, durch essigsaures Blei gefällt wird, und alle Eigenschaften der Fettsäure besitzt. Am Boden der Retorte findet man noch einen kohligen Rückstand.

Elaidinsäure. (Acide elaidique.)

G. Boudet, Ann. de chim. et de phys. L, 406.

5088. Die Elaidinsäure schmilzt bei 44° , und mischt sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol. Aus der letzteren Auflösung krystallisirt sie in Blättchen, welche glänzender als alle die vorher erwähnten Fettsäuren sind. Sie destillirt über, ohne daß sie, dem größern Theile nach, eine Veränderung erleidet. Die kohlensauren Alkalien werden durch diese Säure vollständig zersetzt.

Nach Boudet's Versuchen verbinden sich 100 Theile wasserfreie Elaidinsäure mit 2,75 Th. Wasser, welche 2,538

Th. Sauerstoff enthalten zu wasserhaltiger Säure; in den Nentralsalzen sind 100 Th. dieser Säure mit einer Drydmenge verbunden, welche 2,935 Sauerstoff enthält.

Elaibinsäure Salze. (Elaidates). Bonnet erhielt neutrales elaibinsäures Kali und Natron, indem er Elaibinsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückstand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaibinsäure Salz auflöste. Mittelft der wässerigen Auflösungen von elaibinsäurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandschaft die übrigen elaibinsäuren Salze.

Elaibinsäures Natron. Es krystallifirt aus einer Alkohollösung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure selbst. Aus seiner in der Wärme bereiteten wässerigen Auflösung scheidet es sich durch langsames Abdampfen in silberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflösung mit einer großen Menge Wassers, so trübt sie sich, wird alkalisch und setzt krystallinische Blättchen von doppelt elaibinsäurem Natron ab.

Das elaibinsäure Kali krystallifirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält sich übrigens wie das Natronsalz.

Die elaibinsäure Magnesia scheint im Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaibinsäure Blei ist etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Wasser. Das Quecksilbersalz ist etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgssäure.

Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Bussy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

5089. Die bisher beschriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber deren andere von geringerem Interesse, welche sich bilden, wenn man auf ähnliche Weise das Ricinusöl behandelt, das durch diese Art von Reactionen, so wie durch seine Eigen-

schaften in der großen Familie der Fettsubstanzen eine besondere Stelle einnimmt. Wir wollen nun das Verfahren beschreiben, welches zur Bereitung der verschiedenen Säuren angewendet wird, die das Ricinöl liefert.

Man verseift 8 Th. Ricinöl durch 2 Th. Kalihydrat, welches in 4 Th. Wasser aufgelöst ist. Erwärmt man das Gemenge, so verwandelt es sich in einigen Minuten in eine flebrige durchscheinende Masse, welche im Wasser vollkommen löslich ist. Diese Seife besitzt einen äußerst bitteren Geschmack, der vielleicht von einem sehr scharfen Harz herrührt, welches Soubeiran aus dieser Ricinölseife abgeschieden hat. Er fällt die Kaliseifenauflösung durch Chlorcalcium, und löst die erhaltene Kaliseife in kochendem Alkohol auf. Läßt man hierauf die Auflösung erkalten, so setzt sie einen Theil der Seife wieder ab; wird sie nun, nachdem sie filtrirt worden, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so löst dieser nur das Harz davon auf. Bussy u. Lecanu haben in dieser Seife drei verschiedene fettige Säuren gefunden, welche man durch Sättigung der Basis mit Salzsäure mit einander gemengt erhält; man würde diese Säuren offenbar viel reiner erhalten, wenn man sich zu deren Bereitung statt der Kaliseife der von Harz gereinigten Kaliseife bediente.

Das aus den drei Säuren bestehende Gemenge bildet ein röthlich gelbes Oel, das bei 18° oder 15° eine sehr kleine Menge einer starren Substanz absetzt, welche Ricinstalgsäure ist. Man preßt diese zwischen Fließpapier aus, löst sie dann in kochendem Alkohol auf, und läßt sie daraus durch Erkalten der Lösung krystallisiren; sie erscheint dann in perlmutterglänzenden Schuppen.

Die Ricinstalgsäure schmilzt noch etwas unter 130° und zerfällt theilweise bei der Destillation. Die Verbindungen derselben mit Basen haben große Aehnlichkeit mit den Salzen der bereits abgehandelten fettigen Säuren.

Die ricinstalgsaure Magnesia ist im Alkohol unlöslich.

Bussy und Lecanu haben in der wasserhaltigen Ricinstalgsäure 70,5 Kohlenstoff, 10,91 Wasserstoff und 18,59 Sauerstoff gefunden.

Ricinusäure.

Synon. Lat. Acidum ricinicum. Franz. Acide ricinique.

Bussy u. Lecanu, Journ. de Pharm. XIII, 57.

3090. Die Ricinusäure schmilzt bei 22° und destillirt bei einer etwas höheren Temperatur. Sie ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Aether leicht auf; diese Auflösungen röthen die Lackmustrinctur stark. Bei 12° löst 1 Th. Alkohol 3 Theile Ricinusäure auf. Diese Auflösung wird durch Wasser getrübt, in der Siedhitze aber wird sie wieder wasserhell, wenigstens wenn die zugegebene Wassermenge nicht allzugroß war.

Will man diese Säure darstellen, so destillirt man die ölige Substanz, welche nach Abscheidung der Krystalle von Ricinustalgsäure zurückbleibt, bis der dritte Theil der Flüssigkeit übergegangen ist. Das destillirte Produkt besteht hauptsächlich aus Ricinusäure, diese ist aber noch mit Ricinusölsäure gemengt, von welcher man sie durch Auspressen zwischen Fließpapier trennt. Die erstere bleibt dann als perlmutterglänzende Fettmasse zurück,

Die Ricinusäure besteht aus 73,59 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff.

Ricinusäure Salze oder Ricinate (Ricinates). Das ricinusäure Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser und Alkohol löslich. Ihre wässrige Auflösung liefern mit Chlorcalcium und Chlormagnesium käsige Niederschläge.

Die ricinusäure Magnesia ist im Alkohol löslich, aus welchem sie in perlmutterglänzenden Nadeln wieder krystallisiert. Sie löst sich darin selbst mit einem Ueberschuß von Basis auf, und die Auflösung reagirt dann alkalisch auf die Pflanzenfarben.

Auch das neutrale und basische ricinusäure Blei löst sich in Alkohol auf.

Ricinusölsäure.

Synon. Lat. Acidum ricino - oleosum. Franz. Acide olooricinique, Acide élaïodique.

Zugabe einer hinreichenden Menge Kochsalzes zerfällt und schwimmt dann auf der Flüssigkeit, die nun durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird.

Hat man diese Seife unter Erwärmung in einer großen Menge Wasser aufgelöst, und gießt nun einen Ueberschuß von Salzsäure hinzu, so zerfällt dieselbe und liefert eine fettigsaure Substanz, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet.

Erhitzt man das Palmin in einer Glasretorte, so schmilzt es bald, vergrößert sein Volum, und fängt an zu kochen; es entwickelt Gase, Wasserdampf und ein bräunliches, stark nach dem flüssigen Del riechendes Fett, das bei gewöhnlicher Temperatur liquid ist, und ungefähr die Hälfte des angewandten Oels beträgt.

Die Destillation hört auf, wenn sie diesen Punkt erreicht hat; der noch in der Retorte befindliche Rückstand bläht sich dann plötzlich auf, ohne daß man es verhindern könnte, und erfüllt den ganzen Retortenhals. Diese dem Ansehen nach harzige Substanz ist derjenigen sehr ähnlich, welche sich im gleichen Zeitpunkt und auf dieselbe Weise, bei der Destillation des Ricinusöls bildet, und unterscheidet sich nur dadurch, daß sie statt der schönen goldgelben Farbe, welche letztere besitzt, braunroth gefärbt ist.

Das Destillationsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und beträgt ungefähr die Hälfte der angewendeten Menge von Palmin. Wird es aufs Neue mit Wasser destillirt, so liefert es ungefähr den dritten Theil des Gewichts an flüchtigem riechendem Del, und läßt als Rückstand ein festes sehr saures Del, welches in jedem Verhältniß in Alkohol löslich ist, von schwacher Alkalilösung aufgenommen wird und bei 0° liquid ist.

Reibt man dieses Del in der Kälte mit einem Zehentel seines Gewichtes gebrannter Magnesia zusammen, so verbindet es sich schnell mit derselben, unter Wärmeentwicklung, während die Masse dick und hart, spröde und durchsichtig wird. Diese Magnesiaverbindung löst sich leicht in Alkohol auf, wodurch es in zwei Theile zerfällt, von denen der eine leichter löslich als der andere ist.

Zerlegt man den weniger löslichen Antheil durch verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine ölige Substanz, welche bei 0° noch flüssig ist; sie gerinnt nur leicht und liefert etwas feste Substanz, aber so wenig, daß diese nur einen äußerst kleinen Theil des angewandten Gewichtes Palmin beträgt.

Obgleich also unter Einwirkung der Alkalien das Palmin sich unmittelbar in Palminsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt, und obschon diese Säure sogar größtentheils unverändert überdestillirt, so scheint es doch gewiß zu seyn, daß das Palmin durch Destillation keine Palminsäure giebt. Es ist daher eine genauere Untersuchung der durch Destillation des Palmins erzeugten Säure nöthig. Vielleicht ist diese identisch mit der Ricinusölsäure.

Palminsäure. (Acide palmique.)

3093. Man bereitet die Palminsäure aus dem Palmin auf dieselbe Weise wie die Elaidinsäure aus Elaidin. Sie ist jedoch viel schwieriger krystallinisch herzustellen, und zuweilen scheidet sich die weingeistige Lösung desselben in eine oben auf schwimmende ölige Flüssigkeit, welche erstarrt, und in eine darunter befindliche Auflösung, welche mehr oder minder regelmäßige Krystalle liefert.

Sie bildet selbstglänzende Nadeln, welche bei 50° schmelzen; bei dieser Temperatur vereinigt sie sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. Bei der Destillation geht sie zum Theil unzerlegt über, der zerlegte Antheil aber liefert eine brenzlich ölige Substanz, hinterläßt einen kohligen Rückstand, und verbreitet denselben Geruch, den man bei der Destillation des Ricinusöles wahrnimmt.

In 100 Th. wasserhaltiger Palminsäure beträgt der Sauerstoff des Wassers 3,4 Th. und kommt also dem Sauerstoffgehalt der Basis in den neutralen palminsauren Salzen ganz gleich.

Palminsaure Salze oder Palmate. (Palmates). Diese Salze werden wie die elaidinsauren Salze bereitet. Das neutrale palminsaure Natron reagirt auf die Pflanzen-

farben alkalisch; eine heiß bereitete weingeistige Auflösung erstarrt beim Erkalten, ohne Krystalle zu liefern; auch krystallisiert die wässerige Auflösung nicht. Durch wenig Wasser wird das Salz zersetzt, und bildet ein in Alkohol lösliches saures Salz, welches in Nadeln krystallisiert.

Die palminsaure Magnesia ist in Alkohol löslich, besonders wenn man diesen erwärmt; beim Erkalten setzen sich aus der Auflösung kleine Blättchen ab, welche noch unter 100° schmelzen.

Das palminsaure Kupfer ist schön grün und löst sich etwas in kochendem Alkohol auf; wirkt aber dieser längere Zeit darauf ein, so zersetzt sich das Salz endlich in Säure, die sich darin auflöst und in braunes Oxyd, welches sich präcipitirt.

Das palminsaure Blei löst sich in kochendem Alkohol leicht auf und die gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Die verdünnte Auflösung setzt seidenglänzende Nadeln ab.

Das palminsaure Silber ist im Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Ammoniak auf.

Roccellsäure.

Synon. Lat. Acidum roccellium. Franz. Acide roccellique.

Deeren, Schw. Seidel's J. LIX, 346. Liebig Poggend. Ann. XXI, 31.

5094. Diese Säure ist starr; wird sie geschmolzen, so bildet sie bei 122° wieder eine krystallinische Masse. Im kalten und warmen Wasser ist sie unlöslich. Sie löst sich dagegen in weniger als dem doppelten Gewichte kochenden Alkohols, und krystallisiert beim Erkalten in kurzen Nadeln. Auch im Schwefeläther ist sie sehr löslich und krystallisiert daraus wieder in zarten Krystallen, welche sich bei mikroskopischer Betrachtung als kleine viereckige Tafeln darstellen, und beim Schmelzen kein Wasser abgeben; durch Destillation wird die Roccellsäure zum Theil zersetzt. In hinreichend ho-

Temperatur entzündet sie sich und brennt gleich den Fett-
stoffen.

Heeren entdeckte die Roccellsäure in einer Flechte, der
Rocella tinctoria, woraus die Orseille oder das Lacmus-
reiter wird. Um sie darzustellen, zieht man diese Flechte
mit concentrirtem Ammoniak aus, verdünnt die Auflösung
mit wässriger Salzsäure, wäscht sie mit aufgelöstem Chlorcalcium; der sich bildende
Niederschlag wird dann ausgewaschen und durch Salzsäure
reinstellt. Man löst ihn nachher in Schwefeläther auf und
hält so die Roccellsäure vollkommen rein. Nach Liebig's
Analyse wäre diese Säure zusammengesetzt aus:

32 At. Kohlenstoff	—	1299,48	oder	69,42
32 At. Wasserstoff	—	199,68		10,53
4 At. Sauerstoff	—	400,00		21,05
<hr/>				
1 At. wasserfreie Roccellsäure		1899,16		100,00

Da Liebig aber dafür hält, daß sie eigentlich aus

32 At. Kohlenstoff	—	1223,04	oder	67,60
32 At. Wasserstoff	—	187,50		10,35
4 At. Sauerstoff	—	400,00		22,05
<hr/>				
1 At. Säure	—	1810,54		100,00

zu sehen, so geht daraus hervor, daß diese Analyse noch nicht
als zuverlässig genau betrachtet werden kann, sondern noch
wiederholt werden muß.

Roccellsaure Salze oder Roccellate (Roccel-
lates). Diese Salze haben große Ähnlichkeit mit den Sei-
fen. Die Auflösungen von roccellsaurem Kali und Ammoniak
schäumen beim Schütteln. Die Roccellsäure in den neutra-
len Roccellaten enthält viermal so viel Sauerstoff, als die
dadurch neutralisirte Basis.

Roccellsaures Kali. Dieses Salz krystallisiert in
dünnen Blättchen und ist im Wasser leicht löslich.

Roccellsaures Kali. Es bildet einen weißen im
Wasser unlöslichen Niederschlag, und scheint weder einen Ue-
berschuß von Basis noch von Säure aufnehmen zu können.

Kastanien säure oder Mesculinsäure. (Acide esculique.)

Frempy, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3095. Behandelt man die pulverisirten Roßkastanien mit Alkohol von 86° , so erhält man durch Abdampfen derselben eine blaßgelbe flebrige Masse, welche sich zuweilen in Flocken aus dem Alkohol absetzt. Diese Substanz gleicht derjenigen sehr, welche Bussy aus der ägyptischen Seifenwurzel dargestellt und Saponin genannt hat.

Frempy hat gezeigt, daß man aus diesen beiden Saponinvarietäten eine eigenthümliche Säure abscheiden kann.

Das Saponin der Kastanien und das der Seifenwurzel unterscheiden sich übrigens von einander, allein nicht wesentlich.

Behandelt man das Kastanien saponin oder das der Seifenwurzel mit Säuren in der Kälte, so erzeugt sich nichts, erhitzt man aber die Flüssigkeit bis 90 oder 100° , so fällt sogleich eine weiße Substanz nieder, welche Kastanien säure ist.

Behandelt man das Kastanien saponin mit kochendem Kali im Ueberschusse, so erhält man eine Verbindung des Kali mit Farbstoff, während sich auch Kastanien säure bildet, die gleichfalls mit dem Kali sich vereinigt. Die Verbindung des Farbstoffs mit Kali ist im schwachen Alkohol unlöslich, dagegen löst sich das kastanien saure Kali darin auf. Behandelt man das kastanien saure Kali mit einer Säure, in der Kälte, so wird die Kastanien säure sogleich gefällt.

Diese Säure ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol auf, und setzt sich daraus wieder in krystallinischen Körnern ab.

Durch trockne Destillation läßt sich daraus kein besonders Produkt erzeugen. Sie löst sich in heißer Salpetersäure auf, wobei salpetrige Säure sich entbindet, und verwandelt sich in ein gelbes Harz. Die in diesem Harze stets noch vorhandene Salpetersäure macht es sehr schwierig, die zwischen ihm und der Kastanien säure stattfindende Mischungsverschiedenheit genauer zu bestimmen. Dieses Harz löst sich leicht in Kali auf, fällt man es aber aus dieser Auflösung,

wieder durch eine Säure, so hält es noch Stickstoff zurück. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

104 Mt. Kohlen Säure	3979,04	oder	57,19
92 Mt. Wasserstoff	575,0		8,27
24 Mt. Sauerstoff	2400,0		34,54
<hr/>			
1 Mt. Kastanien Säure	6954,04		100,00

Man ersieht hieraus, daß die Sättigungscapacität der Kastanien Säure sehr gering ist, dieß stimmt aber mit allen ihren Eigenschaften überein, denn die kastanien sauren Salze werden durch Kohlen Säure zersetzt, was eine äußerst schwache Verwandtschaft zu den Basen beurfundet.

Das kastanien saure Kali, Natron und Ammoniak sind so leicht löslich im Wasser, daß sie nicht einmal krystallisiren, und daher nur in Gallertform erhalten werden können. Im Alkohol von 40° sind sie unlöslich; dagegen krystallisiren sie aus einem Alkohol von 20° in schönen perlmutterglänzenden Schüppchen. Diese Salze sind sauer; die übrigen Necdulate sind alle im Wasser unlöslich, lösen sich aber sämmtlich in schwachem Alkohol auf, aus welchem sie wieder heraus krystallisiren.

Die Kastanien Säure und das Saponin haben einige Ähnlichkeit mit einer in der Saffaparill aufgefundenen eigenthümlichen Substanz, dem Saffaparin.

Saponin. (Saponine)

Bucholz, dessen Taschenbuch f. S. 1811. 33. Henry und Plisson, Journal de Pharm. XIV, 219. Bussy, ebend. XIX, 1. Blei, Trommsdorff N. J. XXIV, St. 1. S. 95.

3096. Die Kenntnisse, welche wir über diese Substanz haben, sind noch mangelhaft; und es ist deshalb auch schwierig, ihr die rechte Stelle im Systeme der organischen Chemie anzuweisen. Aus diesem Grunde beschreiben wir sie hier zunächst der Säure, welche aus ihr erzeugt wird. Bussy hat das Saponin aus der ägyptischen oder levantischen Seifenwurzel ausgeschieden, welche man als die Wurzel der *Gypsophila struthium* betrachtet; Bucholz hat einen ähnlichen

Körper aus der officinellen Seifenwurzel erhalten, und Henry und Boutron fanden dieselbe Substanz in der Rinde der *Quillaja saponaria*; endlich hat Fremy sie auch in den Roßkastanien gefunden. Man darf daher wohl annehmen, daß das Saponin eine in der Pflanzenwelt weit verbreitete Substanz ist.

Bussy behandelt, um dasselbe darzustellen, die ägyptische pulverisirte Seifenwurzel durch kochenden Alkohol von 36°. Man erhält diesen einige Minuten lang kochend, filtrirt dann und läßt die Flüssigkeit erkalten. Das Saponin fällt nun zum Theil nieder und wird durch Filtriren auf einem Feinentuch von der Auflösung geschieden. Wird der Alkohol abgedampft, so erhält man einen Extract, den man wie die Wurzel behandelt, und der dann ein neues Quantum Saponin liefert.

Diese Substanz ist weiß, krystallisirt nicht, läßt sich leicht zerreiben, und hat einen andauernd scharfen und stechenden Geschmack. Das Pulver desselben erregt starke Niesen. Im Wasser ist sie in jedem Verhältniß löslich; die Auflösung ist anfangs trübe, wird aber später durch wiederholtes Filtriren klar; beim Schütteln schäumt sie sehr stark selbst wenn sie nur ein Tausendtel Saponin enthält.

Zu gleichem Gewicht im Wasser aufgelöst bildet sie damit keinen so dicken Schleim als das Gummi; wird sie zur Trockne abgedampft, so bleibt ein glänzender Firniß zurück, der sich leicht vom Gefaße ablöst und pulverisiren läßt. Der schwache Alkohol nimmt das Saponin in jedem Verhältniß auf, während der reine kochende Alkohol nur fünf Procente davon auflöst. Der Aether wirkt nicht darauf ein, und entzieht ihm bloß das zufällig damit gemengte Fett, und zwar indem man die Wurzel selbst oder das Saponin damit behandelt.

Der Destillation unterworfen bläht es sich auf, wird schwarz und giebt viel saures brenzliches Del. An der Luftpumpe brennt es, bläht sich gleichfalls auf und verbreitet einen aromatischen Geruch.

Nach Fremy wird es durch Kochen mit Säuren in Roßkastanensäure verwandelt. Nach Bussy wird es durch

hende Salpetersäure unter Entwicklung rother Dämpfe angegriffen, indem sich ein gelbes Harz, Schleimsäure und Oxalsäure bildet.

Die kochenden Alkalien verwandeln es nach Fremy in kastaniensaure Salze; dagegen wirken nach Buffy die schwachen alkalischen Auflösungen in der Kälte nicht darauf ein; das Barytwasser macht jedoch eine Ausnahme hiervon, und giebt in den concentrirten Auflösungen des Saponins einen weißen Niederschlag.

Das neutrale essigsaure Blei trübt dessen Auflösungen nicht, allein mit dem basischen Bleiacetat liefern sie einen weißen käsigen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Saponins wieder auflöst. Nach Buffy besteht es aus

104 At. Kohlenstoff	. 3974,8	oder 51,3
92 At. Wasserstoff	. 575,0	7,4
32 At. Sauerstoff	. 3200,0	41,3
	7749,8	100,0

Es fand derselbe Chemiker, als er die neutrale Verbindung von Bleiorxyd und Saponin, die durch vorsichtiges Eingießen vom basischem Bleiacetat in eine Saponinauflösung erhalten worden, analysirte, daß sie in 100 Theilen 72,8 Saponin und 27,2 Bleiorxyd, enthalte, wodurch das Atomgewicht des Saponins sich auf 3750 berechnet. Da diese Zahl fast gerade die Hälfte der vorigen ist, so vermuthe ich, daß die nachstehenden Formeln sowohl für die Kastaniensäure als für das Saponin vorzuziehen sind; nämlich



Die von Fremy für neutral gehaltenen Mescolate würden dann saure Salze seyn.

Weinsteinfäure.

Synon. Weinsäure, wesentliches Weinsteinfalg. Lat. *Acidum tartaricum*, *Sal essentielle tartari*. Franz. *Acide tartarique* s. *tartrique*.

Reinus und Schels, *Erk's chem. Journ.* II, 179. Richter, dessen neuere Gegenst. der Chem. VI, 30. Lhenard, *Scherer* J. VII, 650. Destouches, *Ann. de Chim.* LXI, 180 u. LXII, 36. Davy, ebend. LXXII, 300. Siguer, ebend. LXXXI, 198. Suger, *Schw. J.* XVIII, 189. Osann, *Russ. Arch.* III, 204 u. 205; V, 107. Gabroni, *Ann. de Ch. et Ph.* XXV, 9. Rose, *Ann. de Ch. et de Ph.* XXII, 356. Gerber, *Brandes Arch.* XXVI, 74. Gunze, ebend. XXVI, 83. Berzelius, *Pogg. Ann.* XIX, 306. 324. Duf, *Schw. u. Jahrb. d. Ch. u. Ph.* LXIV, 180. Pelouze, *Pogg. Ann.* XXVI, 306. Gussac, *Ann. de Ch. et Ph.* III, 281. Robiquet, *Journ. de Pharm.* IX, 330. Soubeiran, ebend. 4, 305. Pottet, ebend. X, 246. Desfosses, *Bullet. de Pharm.* XV, 613.

3098. Die Weinsteinfäure findet sich zweifelhaft ganz frei in der Natur, gewöhnlich aber doch als saures weinsteinsäures Kali oder als neutraler weinsteinsaurer Kalk. Sie kommt in verschiedenen Früchten und besonders in den Weintrauben vor, welche so viel doppeltweinsteinsäures Kali enthalten, daß man dasselbe zur technischen Benutzung in großen Massen daraus gewinnt. Da dieses Salz in Wasser, welches ein merkliches Quantum Weingeist enthält, unlöslich ist, so setzt es sich aus den Weinen mit etwas weinsteinsäurem Kalk und Farbstoff in Krystallen ab; dieß ist dann der rohe Weinstein. Die darin enthaltene Weinsteinfäure besteht aus:

8 At. Kohlenstoff . .	305,76	oder 36,81	100,0	44
4 At. Wasserstoff . .	24,96	3,01		4
5 At. Sauerstoff . .	500,00	60,18		40
<hr/>				92
1 At. wasserfr. Weinsteinf.	830,72	88,00	100,0	100
2 At. Wasser . . .	112,48	12,00		10
<hr/>				
1 At. krystall. Weinsteinf.	943,20			

Es ist kein Unterschied zwischen krystallisirter und ausgetrockneter Säure, denn sie nimmt beim Krystallisiren nur zwei Atome Wasser auf, die ihr nicht anders wieder entzo-

gen werden können, als wenn man sie mit einer Base verbindet.

Die Weinsteinsäure krystallisiert nach Pecler in sechsseitigen Säulen, an welchen je zwei Seiten parallel sind, und die sich in eine dreiseitige Pyramide endigen. Die vier größern stumpfen Winkel haben 129° und die beiden kleinern 102° . Die Neigungswinkel der Pyramide sind $102\frac{1}{2}^\circ$, 122° und 125° . Krystallisiert sie langsam, so werden zwei gegenüber liegende Seiten so groß, daß der Krystall eine Tafel zu seyn scheint. Die Weinsteinsäure ist an der Luft unveränderlich, schmeckt sehr sauer und reagirt äußerst stark auf das Lackmus. Kaltes Wasser löst die anderthalbfache, kochendes Wasser aber die doppelte Gewichtsmenge davon auf. Die Auflösung zerfällt nach und nach an der Luft, überzieht sich mit Schimmel und giebt Essigsäure. Auch in Alkohol ist sie löslich, jedoch in geringerer Menge, und krystallisiert daraus regelmäßiger, als aus der wässrigen Auflösung. In 100 Theilen einer Auflösung von Weinsteinsäure ändert sich der Gehalt an krystallisirter Säure, je nach dem spezifischen Gewicht in folgendem Verhältniß.

Spec. Gewicht.	Gehalt in 100 Th. Auflösung.	Spec. Gew.	Gehalt in 100 Th. Auflösung.
1,008	1,63	1,160	32,06
1,023	5,00	1,174	34,24
1,040	9,06	1,200	39,04
1,068	14,28	1,208	40,00
1,080	17,45	1,240	46,03
1,109	22,27	1,274	51,42
1,120	24,98	1,280	52,59
1,122	25,00	1,320	58,75
1,155	30,76	1,360	64,56

Bei mäßiger Erwärmung schmilzt die Weinsteinsäure und ändert sich, wenn man die Hitze nicht steigert, dergestalt um, daß sie mit Kalk ein lösliches Salz bildet, während der gewöhnliche weinsteinsäure Kalk fast ganz unlöslich ist. Sie nimmt übrigens ihren ursprünglichen Zustand wieder an, wenn man sie mit einer kräftigen Base verbindet. Erhitzt man diese Säure noch stärker, so bläht sie sich auf, erleidet

eine Zersetzung und riecht nach verbranntem Zucker. Sie liefert ein brenzliches Liquidum, welches Essigsäure, brenzliche Weinsteinsäure, eine ölige Substanz und geistige Flüssigkeit enthält, die Aehnlichkeit mit Brenzessiggeist hat. Auch Gase entwickeln sich, die ein Gemenge aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas sind; als Rückstand verbleibt Kohle.

Durch Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Weinsteinsäure in Sauerfleesäure; Schwefelsäure erzeugt aus ihr Essigsäure, zugleich aber noch andere Reaktionsprodukte, wie Kohlensäure, schwefelige Säure und Kohlenoxyd. Läßt man ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein in der Hitze auf sie einwirken, so erhält man Weisensäure und Kohlensäure. Natrium zerstört sie bei 200° und verwandelt sie in essigsaures und oxalsaures Kali, wie Guy-Lussac's Versuche bewiesen haben. Hierbei reagieren bloß die Bestandtheile in der Säure auf einander, und geben ein halbes Atom wasserhaltige Essigsäure und ein Atom oxalsaures Kali, wie dieß in folgender Formel ausgedrückt ist:



Es entbindet sich bei dieser einfachen Reaction kein Gas; es bedarf übrigens nur einer Hitze von 200° und ein Kaliquantum, welches doppelt so groß ist als das, welches zur Sättigung der angewandten Säuremenge erforderlich wäre.

Die Weinsteinsäure giebt mit Kalk-, Baryt-, und Strontianwasser, so wie mit essigsaurem Blei weiße Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Säure wieder auflösen. Sie kann die Salze, welche Mineralsäuren enthalten, nicht zersetzen, außer wenn unlösliche Niederschläge von doppeltweinsteinsäuren Salzen sich bilden können. Dieß findet z. B. statt, wenn man Weinsteinsäure in concentrirte Kalianflösungen gießt.

Die Weinsteinsäure kann sich mit andern schwachen Säuren vereinigen, mit welchen sie sehr leicht lösliche Verbindungen bildet. So löst sie z. B. die Titansäure auf, und bildet mit Borsäure eine zerfließliche Verbindung, welche aber schon durch vieles Wasser wieder zersetzt werden kann,

3099. Man stellt die Weinsteinsäure aus dem doppeltweinsteinsauren Kali dar, welches unter dem Namen gereinigter Weinstein oder Cremor tartari bekannt ist. Man erhitzt Wasser in einem Kessel und giebt ungefähr einen Theil gestoßenen Weinstein zu 10 Theilen Wasser. Hierauf rührt man Kreide in die Flüssigkeit, und zwar, indem man sie, der gleichmäßigen Vertheilung wegen, durch ein Sieb hineinfallen läßt. Es entsteht nun von der sich entwickelnden Kohlensäure ein starkes Aufbrausen, woran man erkennt, wie viel Kreide bezuſaß erforderlich ist. Man hat 1 Theil Kreide zu vier Theilen Weinstein nöthig. Es bildet sich ein Niederschlag von weinsteinsaurem Kalk, während neutrales Kalitartrat aufgelöst bleibt. Um auch dieses zu zerſetzen, wendet man Chlorkalcium an; es bildet sich wiederum ein Niederschlag von Kalktartrat, welcher mit dem vorigen vereinigt und mit Schwefelsäure behandelt wird, welche sich des Kalkes bemächtigt und die Weinsteinsäure frei macht.

Deſſoſſe ſ versuchte diese Bereitung ökonomischer zu machen. Er nimmt ein Atom Weinstein, löst ihn in kochendem Wasser auf und giebt ein Atom Kreide hinzu, wodurch ein Atom Kalktartrat niederschlägt, während ein Atom Kalitartrat aufgelöst bleibt.

Der gesammelte weinsteinsaure Kalk wird nun mit einem Atom Schwefelsäure zusammengebracht, wodurch ein Atom schwefelsaurer Kalk gebildet, und ein Atom Weinsteinsäure frei wird. Man süßt das Gemenge aus, um alle Weinsteinsäure daraus abzuscheiden.

Hierauf bringt man das bei diesen beiden Operationen erhaltene neutrale weinsteinsaure Kali, so wie den Gyps miteinander in Berührung und kocht das Gemenge einige Minuten lang. Man erhält nun schwefelsaures Kali und weinsteinsauren Kalk. Letzterer wird ausgefüßt, und wieder durch ein Atom Schwefelsäure zerſetzt. Die aufgelöste Weinsteinsäure wird dann vereinigt und abgedampft. Sie kryſtalliſirt erst, wenn die Auflösungen auf dem Aräometer 36 bis 38° sind, und ziemlich zähflüssig sind. Die Kryſtalliſation geht vor sich in einem geheizten Raum, als in der Kälte. man reinigt die erhaltene Säure durch wiederholtes Um-

krystallisiren. Die ersten Anschüsse liefern deutlicher ausgebildete und größere Krystalle. Durch etwas Thierkohle kann sie vollkommen so rein und farblos dargestellt werden, wie sie jetzt im Handel vorkommt. Man muß zu dem Ende aber thierische Kohle anwenden, welche zuvor mit Salzsäure ausgewaschen worden.

In den Laboratorien kann man zur Darstellung dieser Säure auch weinsteinsaures Blei anwenden, indem man durch die in Wasser aufgeschlämmte Masse, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Weinsteinsäure wird in den Rattundruckereien angewendet. Man ersetzt zuweilen die Zitronensäure durch sie bei Bereitung von limonadeähnlichen Getränken. Auch in der Medizin wird sie angewendet. In den Laboratorien wird sie als Reagens zur Entdeckung des Kali's gebraucht, oder um die Fällung gewisser Dryde, wie z. B. des Antimonoxyds, der Titansäure u. s. w. zu verhindern.

3100. Weinsteinsäure Salze oder Tartrate. (Tartrates) Die basischen Metalloryde erfordern zu ihrer Sättigung eine Menge Weinsteinsäure, die genau fünfmal mehr Sauerstoff enthält als die Basis. Die sauren Tartrate enthalten gewöhnlich die doppelte Menge Säure. Die weinsteinsauren Salze verbinden sich untereinander gerne zu Doppelsalzen. Diese Doppelsalze sind entweder neutral oder basisch, und fast alle auflöslich, wenn sie Kali oder Natron enthalten. Sie scheinen zuweilen mehrere Anthelle überschüssiger Basis aufnehmen zu können, jedoch in denjenigen Salzen, welche zwei Theile Basis enthalten und die sich äußerst leicht bilden, und am genauesten bereits untersucht sind, verhält sich der Sauerstoffgehalt beider Basen zu dem der Säure wie 2 : 5.

Die sauren Tartrate von Kali, Natron und Ammoniak sind minder löslich im Wasser, als die neutralen. Alle übrigen weinsteinsauren Salze werden durch einen Säureüberschuß auflöslich. Die starken Basen, mit Ausnahme derjenigen, deren Carbonate löslich sind, bilden im Wasser unlöslich, oder mindestens doch wenig lösliche Tartrate. Die

Weinsteinsäure bildet dagegen sehr leichtlösliche Doppelsalze mit den indifferenten und selbst mit den sauren Dryden.

Die Borsäure und der Borax steigern die Löslichkeit des Weinsteinß bedeutend, und üben auch einen Einfluß auf das weinsteinsäure Natron, so wie auf andere Tartrate.

Die Tartrate zersetzen sich leicht im Feuer; es entbindet sich dabei Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd; als Destillat erhält man Wasser und eine ölige Substanz, während im Rückstand entweder kohlensäure Salze, Dryde oder selbst Metalle und Kohle verbleiben, je nach Beschaffenheit der angewandten weinsteinsäuren Salze. Enthielt das Salz einen Säureüberschuß, so verbreitet es einen dem verbrannten Zucker ähnlichen Geruch, gerade wie die ähnlich behandelte freie Weinsteinsäure, und liefert auch eine Brenzsäure; diese Erfahrung gilt wenigstens für das saure weinsteinsäure Kali.

Bis jetzt hat man in der Natur bloß neutrales Kalitartarat, Thonerdetartarat und Kalibitartrat aufgefunden.

Doppeltweinsteinsäures Kali und Kalibitartrat. Man kennt nur zwei Kalitartrate, das neutrale und das saure Salz. Das Bitarat wird zur Bereitung der Weinsteinsäure und ihrer Verbindungen angewendet. Es wird Weinsteinrahm (Cremor tartari) genannt und auf sehr mannigfaltige Weise benutzt.

Dieses Kalitartrat setzt sich an den Wänden der Weinsässer in dünnen krystallinischen Blättern ab und bildet so mit etwas Kalitartarat und Weinhefe eine mehr oder minder dicke Kruste, den sogenannten Weinstein. Man unterscheidet weißen und rothen Weinstein, je nach dem er aus weißem oder rothem Wein sich absetzt. Beide Varietäten unterscheiden sich nicht wesentlich von einander, und durch Reinigung derselben erhält man den Weinsteinrahm. Diese Arbeit geschieht in Montpellier auf folgende Weise. Nachdem der rothe Weinstein vorher pulverisirt worden, kocht man ihn mit Wasser in großen Kesseln, zwei bis drei Stunden lang. Die erhaltene Auflösung läßt man drei Tage lang ruhig er-

kalten, und erhält dann einen schlammigen Niederschlag und Krystalle, welche sich an den Seitenwänden des Gefäßes ansetzen. Man sammelt diese und wäscht sie mit kaltem Wasser. Hierauf löst man sie in kochendem Wasser auf, und rührt 4—5 Prozent Thon und ebenso viel Thierkohle unter die Auflösung. Der Thon zieht den Farbstoff an und bildet, vermöge seines Thonerdegehaltes, damit eine unlösliche Verbindung. Die Operation geschieht in konischen Kesseln, welche sich am besten zur Scheidung der Flüssigkeit von dem erdigen Niederschlag eignen. Der Kessel läßt man acht Tage lang stehen, damit er langsam abkühlen kann. Die aus der Auflösung sich absetzenden Krystalle sind farblos und werden noch weißer, wenn man sie auf Feinentuch einige Tage lang der freien Luft aussetzt. Der also bereitete Weinsteinrahm enthält immer noch kleine Mengen von weinsteinsäurem Kali. Die Mutterlauge wird zur Auflösung eines neuen Quantum Weinsteins angewendet. Ihre Verwendung geschieht sehr regelmäßig, nämlich die von der zweiten Krystallisation wird zur ersten genommen, und die von der ersten, wendet man zum Waschen des schlammigen Absatzes an. Die letzten Mutterlaugen, welche reich an leicht faulenden Stoffen ist, wird in Gemüßgärten mit Nutzen zum Begießen gebraucht.

Das Kalibitartrat schmeckt schwach sauer, krystallisiert in kleinen dreiseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden. Man kann diesem Salze sein Krystallwasser entziehen, ohne daß es eine Zersetzung erlitte. Es besteht aus

2 At. Weinsäure	1661,44	oder 73,85	100
1 At. Kali	387,91	26,15	
<hr/>				
1 At. wasserfr. Kalibitartrat		2249,35	95,24	
2 At. Wasser	112,48	4,76	
<hr/>				
1 At. Kalibitartrat	2361,83	100,00	

Die Löslichkeit des doppeltweinsteinsäuren Kali's, im Wasser von verschiedener Temperatur, ist in folgender Tabelle ausgedrückt.

Wasser von	löst auf	Wasser von	löst auf
0°	1,0	60°	3,5
10°	1,2	70°	4,8
15°	1,3	80°	6,8
20°	1,4	90°	9,5
30°	2,0	100°	14,0
40°	2,0	101,25	15,1
50°	2,6		

Der gereinigte Weinstein wird sehr häufig in der Gärerei, entweder für sich allein oder mit Alaun gemengt, als Weize angewendet.

In der Medizin gebraucht man ihn allein oder mit Borax verbunden als Abführungsmittel. Durch einen Zusatz von Borax oder Borsäure wird seine Löslichkeit außerordentlich vermehrt, weshalb man dieses Arzneimittel löslichen Weinstein (*Cremor tartari solubilis*) genannt hat. In den Laboratorien glüht man ihn mit salpetersaurem Kali Behufs der Gewinnung eines reinen kohlensauren Kali's. Man in Feuer behandeltes Gemenge von 1 Th. Weinstein mit 2 Th. Salpeter heißt weißer Fluß und besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali. Der schwarze Fluß wird durch Glühen von 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter bereitet, und unterscheidet sich vom erstern nur durch seinen Kohlegehalt. Calcinirt man den gereinigten Weinstein an der Luft für sich allein, so erhält man ebenfalls kohlensaures Kali. Glüht man ihn dagegen bei abgehaltener Luft, so erhält man ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, welches man zur Bereitung des Kaliums anwendet. Die Weinhefenasche wirkt nur vermöge des kohlensauren Kali's, welches aus dem in dieser Hefe enthaltenen Weinstein sich erzeugt.

Zuweilen wird der Weinstein mit Sand, Thon und andern im Wasser unlöslichen Substanzen verfälscht, welches man leicht erkennt, wenn man ihn in heißer alkalischer Lauge auflöst.

Löslicher Weinstein. (*Cremor tartari solubilis*). Unter diesem Namen begreift man verschiedene Verbindungen. Die merkwürdigste darunter ist das weinsteinsäure Doppelsalz von Borsäure und Kali. Es schmeckt nicht unange-

nehm sauer, krystallisirt nicht, zieht die Feuchtigkeit aus der Luft nicht merklich an, und löst sich in sehr wenig kaltem Wasser noch leichter aber im Kochenden auf. Eine sehr concentrirte Auflösung dieses Salzes bildet beim Erkalten eine blaulich weiße Gallerte. Der Alkohol wirkt nicht darauf ein. Die Schwefelsäure scheidet in der Siedhize die Borsäure daraus ab, welche beim Erkalten des Gemenges krystallisirt.

Unter gewissen Umständen, welche bisher noch nicht genau ermittelt werden konnten, verliert dieses Doppelsalz im kalten Wasser seine Löslichkeit, ohne daß es seine übrigen Eigenschaften oder seine Mischung veränderte; es nimmt jedoch seine vorige Natur wieder an, wenn man es wenige Augenblicke mit Wasser kocht, und die zur Trockne abgedampfte Auflösung liefert vom löslichen Weinstein ein Gewicht, was dem ganz gleich kommt, welches man von der unlöslichen Substanz angewendet hat.

Man bereitet den löslichen Weinstein, indem man in der Siedhize einen Theil Borsäure und vier Theile gereinigten Weinstein in 24 Theil Wasser auflöst. Die Auflösung wird dann so lange gekocht, bis die Flüssigkeit concentrirt ist; hierauf mäßigt man das Feuer und rührt die Masse um, bis sie erstarrt und fast spröde wird. In kaltes Wasser gebracht, muß sich dieselbe nunmehr vollständig auflösen. Man trocknet sie nun in einer Trockenkammer vollkommen, und verwandelt den also erhaltenen löslichen Weinstein in Pulver. Sollte das Produkt nicht gänzlich im kalten Wasser sich auflösen, so zerrührt man es in dem doppelten Gewichte dieser Flüssigkeit, filtrirt und dampft aufs Neue zur Trockne ab. Es bleibt dann auf dem Filter gewöhnlicher Weinstein.

Der also erhaltene lösliche Weinstein enthält demnach etwas Weinstein; um ihn davon zu reinigen, löst man ihn wiederholt auf, und concentrirt die Auflösung jedesmal wieder, bis sie endlich keinen gewöhnlichen Weinstein mehr absetzt.

Man muß zur Bereitung des löslichen Weinstein durchaus entweder geschmolzenen oder durch wiederholte Krystallisation von Schwefelsäure oder Glaubersalz gereinigte Bor-

liches Doppelsalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinsteinsaurer Kalk. Im reinen Wasser ist er kaum löslich, löst sich aber bei Zusatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzsäure löst ihn auf und zersetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, so wird wieder weinsteinsaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes krystallisiert. Das Kali löst den weinsteinsäuren Kalk auf, und die Flüssigkeit, wenn sie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem sie zu einer sehr konsistenten Gallertmasse erstarrt. Beim Erkalten wird sie jedoch wieder flüssig und klar. Der weinsteinsäure Kalk ist zusammengesetzt aus:

1 Mt. Weinsäure	830,72	70,00	100
1 Mt. Kalk	356,03	30,00	
<hr/>			
1 Mt. wasserfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 Mt. Wasser	449,92	27,49	
<hr/>			
1 Mt. krystall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieses Salzes wurde bereits oben bei der Weinsäure angegeben.

Weinsteinsäure Magnesia. Sie ist nur in einem Säureüberschuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erst zersetzt, nachdem sie in Fluß gekommen ist.

Weinsteinsäure Thonerde. Dieses Salz ist leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich ist. Wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie eine gummiähnliche Masse. Man fand dieses Tartrat im *Lycopodium complanatum*, dessen Infusion, vermöge des Gehaltes an diesem Salze, als Beizmittel angewendet werden kann.

Die Weine und besonders die deutschen enthalten weinsteinsäure Thonerde in Verbindung mit weinsteinsäurem Kali. Selbst das neutrale weinsteinsäure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflösen, wodurch aber die Flüssigkeit nicht alkalisch wird.

Weinsteinsaures Eisen. Das Eisenoxydulsalz löst sich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Wassers und in

Die Löslichkeit dieses Salzes läßt sich durch eine ge-
e Linie ausdrücken, und die daraus abgeleitete Gleichung
= $130 + 1,58 t$ giebt die in 100 Th. Wasser aufgelösten
Mengen für jede Temperatur an. Wir lassen hier ei-
e Zahlen folgen:

bei 0° lösen sich in 100 Th. Wasser 130 Th.

10° 143,8

15° 150,7

100° 268,0

Weinsteinsaures Natron. Das neutrale Salz
an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich
verwittert in gelinder Wärme. Es enthält 17 Prozent
asser und löst sich leicht in diesem Liquidum auf, beson-
s in der Wärme; im absoluten Alkohol ist es gänzlich
unlöslich.

Das doppeltweinsteinsaure Natron enthält 15 Prozent
asser und 1 Theil desselben bedarf 8 Theile kaltes und 1,8
s. kochendes Wasser zur Auflösung.

Weinsteinsaures Natron und Kali, auch Na-
haltender Weinstein oder Seignettesalz. (Tartarus natro-
us s. Sal polychrestum de Seignette). Man bereitet es,
em man eine heiße Auflösung von kohlensaurem Natron,
telfst gereinigtem Weinstein sättigt; die Flüssigkeit wird
an filtrirt, und zur Krystallisation gebracht. Dieses Salz
ein gelindes Abführungsmittel, welches früher in hohem
se stand. Es schmeckt salzig und etwas unangenehm, und
kallisirt in großen prismatischen 8 bis 10seitigen Krystallen
t ungleichen Seitenflächen und abgestumpften Endflächen.
as Seignettesalz verwittert nur in warmer Luft und auf
r Oberfläche; es besteht aus:

1 At. weinsteins. Natron . 1221,64 oder 32,45

1 At. weinsteins. Kali . . 1418,63 37,67

20 At. Wasser 1124,00 29,88

3765,07

100,00

Gießt man in eine Auflösung von weinsteinsaurem Kali-
atron, Chlor, Barium oder Calcium, so fällt ein schwerlös-

liches Doppelsalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinsteinsaurer Kalk. Im reinen Wasser ist er kaum löslich, löst sich aber bei Zusatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzsäure löst ihn auf und zersetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, so wird wieder weinsteinsaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes krystallisirt. Das Kali löst den weinsteinsäuren Kalk auf, und die Flüssigkeit, wenn sie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem sie zu einer sehr konsistenten Gallertmasse erstarrt. Beim Erkalten wird sie jedoch wieder flüssig und klar. Der weinsteinsäure Kalk ist zusammengesetzt aus:

1 Mt. Weinsteinſäure	830,72	70,00	} 100
1 Mt. Kalk	356,03	30,00	
<hr/>			
1 Mt. waſſerfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 Mt. Waſſer	449,92	27,49	
<hr/>			
1 Mt. Kryſtall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieses Salzes wurde bereits oben bei der Weinsäure angegeben.

Weinsteinsäure Magnesia. Sie ist nur in einem Säureüberschuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erst zersetzt, nachdem sie in Fluß gekommen ist.

Weinsteinsäure Thonerde. Dieses Salz ist leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich ist. Wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie eine gummiähnliche Masse. Man fand dieses Tartrat im *Lycopodium complanatum*, dessen Infusion, vermöge des Gehaltes an diesem Salze, als Beizmittel angewendet werden kann.

Die Weine und besonders die deutschen enthalten weinsteinsäure Thonerde in Verbindung mit weinsteinsaurem Kali. Selbst das neutrale weinsteinsäure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflösen, wodurch aber die Flüssigkeit nicht alkalisch wird.

Weinsteinsaures Eisen. Das Eisenoxydsalz löst sich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Wassers und in

Gaben von 20 bis 30 Gran täglich, erregt es nicht mehr, wie in kleinern Dosen, Erbrechen, sondern wirkt stark schweißtreibend. Auf der Haut eingerieben, entzündet es dieselbe und erzeugt Pusteln. Mit dem zehnfachen Gewichte Fett gemengt ist es die Spießglangsalbe, welche gegen gewisse Krankheiten z. B. gegen die Lungen sucht gebraucht wird, um die Säfte von dem leidenden Organe abzuleiten.

Man bereitet den Brechweinstein, indem man den gereinigten Weinstein entweder mit Antimonoryd oder mit dem kessischen Sulphat desselben sättigt; gewöhnlich wendet man hietzu nur das Spießglangglas an, allein die oft variierende Zusammensetzung desselben macht diese Methode etwas unsicher. Man läßt das pulverisirte Spießglangglas eine halbe Stunde lang mit $1\frac{1}{2}$ Th. gereinigtem Weinstein und 12 Theilen Wasser kochen, indem man die Flüssigkeit beständig umrührt. Das meiste Schwefelantimon setzt sich in kastanienbraunen Flocken, als Mineralfermes zu Boden; eine kleine Quantität dieses Sulphurides wird auch durch die Einwirkung der Weinsteinsäure zersetzt, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff nebst Antimonoryd bildet; ersteres geht fort, und das letztere wird aufgelöst. Man läßt nun die Flüssigkeit erkalten, indem man den Kessel zudeckt. Hierauf sammelt man die Krystalle von Brechweinstein, die sich gebildet haben, und gießt die Flüssigkeit ab, die man nun zur Trockne abdampft, um die aufgelöste Kieselerde unlöslich machen, welche die Krystallisation hindert. Der Rückstand wird wieder in warmem Wasser aufgelöst. Die filtrirte und dann concentrirte Auflösung liefert neue Krystalle, und auch die Mutterlaugen werden wiederholt zum Krystallisiren gebracht. Man vereinigt diejenigen Krystalle, welche gleich gefärbt sind, um sie mit einander zu reinigen. Zuerst werden sie mit der Mutterlauge und dann mit reinem Wasser gewaschen. Die gefärbten müssen wieder aufgelöst, und die Auflösung nöthigenfalls mit Eiweiß geklärt werden. Zuweilen setzen sich auf den Brechweinsteinkrystallen seidenglänzende Büschel von weinsteinsaurem Kalk ab, welche man mit einer feuchten Bürste wegschafft. Die Mutterlauge vom Brechweinstein enthält ein an Antimonoryd reicheres Doppeltartrat, welches nicht krystallisirt.

Weinsteinsaures Zink. Es ist unlöslich, denn Weinsteinsäure fällt die meisten Salzaufösungen dieses Metalls. Es bildet mit weinsteinsaurem Kali ein leichtlösliches Salz, welches gleich den Doppelsalzen von weinsteinsaurem Kali und Eisen, Zinn etc. nicht durch Kali, Natron oder kohlensaure Alkalien getrübt wird. Die schwefelwasserstoffsauren Alkalien dagegen fällen alles Zink daraus.

Weinsteinsaures Antimon. Es krystallisirt vierseitigen Säulen, welche sich leicht in Wasser auflösen und deliquesceiren.

Weinsteinsaures Antimonoryd und Kali. gewöhnliche Brechweinstein ist ein Doppeltartrat von Antimonoryd und Kali, welches besteht aus:

2 At. Weinsteinsäure	1661,4	oder	37,87
1 At. Kali	587,9		13,40
1 At. Antimonoryd	1912,9		43,60
4 At. Wasser	225,0		5,13
	<hr/>		<hr/>
	4387,2		100,0

Der Brechweinstein krystallisirt in durchsichtigen Oktaedern, welche nach und nach undurchsichtig werden und zerfallen. Sein Geschmack ist schrumpfund und edelhaft. Ein Theil dieses Salzes erfordert zur Auflösung 14 Th. kaltes und 1,88 Th. kochendes Wasser. Die Auflösung desselben wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure getrübt; Kali und Natron fällen aber dieses Salz nicht. Baryt-, Kalk- und Strontianwasser fällen zugleich Antimonoryd und ein Tartrat. Die Baryt-, Kalk- und Eisensalze erzeugen, vermöge doppelter Wahlverwandtschaft, ein Doppelsalz, in welchem das Kali des Brechweinsteins durch die Basis des angewendeten Salzes ersetzt ist. In Auflösungen der schwefelwasserstoffsauren Alkalien fällt Brechweinstein, so wie andere Antimonorydsalze orange-färbig, indem Goldschwefel gebildet wird. Die Galläpfelinfusion bildet damit einen blaßgelblich braunen Niederschlag. Durch Calcination liefert der Brechweinstein eine pyrophorische Legirung von Antimon und Kalium.

Es ist dieses Salz ein kräftig wirkendes und sehr häufig gebrauchtes Arzneimittel; man giebt es in Dosen von 2 bis 3 Gran und oft noch weniger davon, als Brechmittel.

flüssigkeit und dampft nun diese rasch ab, bis sie 31° auf dem Barometer zeigt. Hierauf filtrirt man und läßt die Salzlösung an einem ruhigen Ort krystallisiren. Der Brechweinstein scheibet sich bald ab, und schon den folgenden Tag ist die Krystallisation vollendet. Man belantirt die Mutterlauge und trocknet die Salzkrystalle.

Um die Mutterlauge wieder anzuwenden, sättigt man die darin vorhandene überschüssige Säure, filtrirt und giebt diese Flüssigkeit zu derjenigen, welche man durch Auswaschen des zum vorigen Filtriren gebrauchten Papiers erhalten hat. Die vereinigte Flüssigkeit wird nun bis auf 32° concentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Man erhält ein neues Quantum Brechweinstein, und dampft nun die rückständige Mutterlauge zum letzten Mal ein und zwar wieder bis auf 32°. Die beiden letztern Produkte werden umkrystallisirt, weil sie durch etwas Eisenoryd gefärbt sind.

Nachdem die dritte Krystallisation vorgenommen worden, behandelt man die Mutterlauge nicht weiter, denn der daraus sich absetzende Brechweinstein würde nur mit andern Salzen verunreinigt seyn.

Weinsteinsaures Kupferoryd. Es bildet dunkelbläulich grüne Krystalle; gerade so verhält sich auch das Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali-Kupfer. Man wendet dieses Salz als Malerfarbe an, und bereitet es gewöhnlich, indem man 2 Th. Grünspan und 1 Theil gereinigten Weinstein mit Wasser erhit.

Weinsteinsaures Blei. Es fällt als krystallinisches, im Wasser unlösliches wasserfreies Pulver nieder, wenn man ein auflösliches Bleisalz mit Weinsteinsäure oder weinsteinsaurem Kali zusammenbringt. Es besteht aus:

1 At. Weinsteinsäure .	830,72	oder	37,51
1 At. Bleioryd . .	1394,60		26,49
	<u>2225,32</u>		<u>100,00</u>

Traubensäure.

Synon. Paraweinsteinsäure. Voghesensäure. Lat. Acidum racemicum. Franz. Acide racémique s. paratartrique.

Die Bereitung des Brechweinsteins mittelst basischem Antimonchlorid geschieht auf folgende Weise. Man nimmt 1250 Grammen Schwefelantimon, 6900 Gram. Salzsäure zu 22° und 80 Gram. Salpetersäure. Nachdem man das Sulphurid in einem Kolben gebracht, der doppelt so viel faßt, als das Volum der Substanzen, welche er aufnehmen soll, so gießt man ein oder zwei Kilogramme von dem Säuregemenge darauf, bis das Schwefelantimon an allen Punkten befeuchtet ist; man giebt hierauf den Rest der Säuren hinzu und stellt den Kolben in ein Sandbad, wo man ihn zum Sieden erhitzt und so lange darin erhält, bis die sich entbindenden Gase das mit essigsäurem Blei angefeuchtete Papier nicht mehr schwärzen.

Man läßt dann die Flüssigkeit erkalten und ruhig absetzen bis sie ganz klar erscheint. Hierauf decantirt man und wäscht den gelblich grauen Niederschlag mit etwas Salzsäure aus, um alles aufgelöste Antimon wegzuschaffen. Die Flüssigkeiten werden dann vereinigt.

Eine beträchtliche Entbindung von Schwefelwasserstoff findet statt, wenn die Säuren auf das Schwefelantimon gegossen werden, weshalb man sich gegen seine schädliche Wirkung durch Verbrennen desselben zu verwahren suchen muß.

Die decantirte Flüssigkeit wird nun zur Darstellung des Algarothpulvers oder des Antimonorydchlorides verwendet. Man gießt es in eine große Menge Wassers und rührt es gehörig um; hierauf wird der Niederschlag gut ausgesüßt, bis das ablaufende Wasser das Lackmus nicht mehr röthet, und dann auf Leinentuch gebracht, wo er abtropfen kann; zuletzt trocknet man denselben bei gelinder Wärme. Von der oben angegebenen Menge Schwefelantimon und Säure erhält man 1025 Gram. trocknes Pulver und dieses wendet man nun zur Bereitung des Brechweinsteins an, indem man auf 100 Th. desselben 145 gereinigten Weinstein nimmt.

Man läßt 10 Kilogr. reines Wasser in einem eisernen Topfe kochen, und giebt dann die zuvor innig mit einander gemengten Pulver unter beständigem Umrühren in die kochende

Zeit eine gesättigte Gypslösung, so wie eine nicht allzu concentrirte Auflösung von Chlorcalcium.

Das traubensaure Kali existirt in einigen Traubenarten, und setzt sich mit dem Weinstein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinstein nun auf Weinstensäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, so bleibt die Traubensäure, als ein in verdünnter Schwefelsäure sehr wenig lösliches Kalisalz im Rückstand. Um die Säure daraus abzuscheiden, muß man diesen mit kohlensaurem Natron kochen, wodurch kohlensaurer Kalk und unlösliches traubensaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflösung des Letztern, welche auch Glaubersalz enthält, nach und nach essigsaures Blei, um die Schwefelsäure zu fällen. Das traubensaure Blei, welches erst später niederfällt, wird in Wasser zerrührt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubensäure läßt sich auch auf andere Weise aus dem Weinstein scheiden. Man sättigt durch kohlensaures Natron, läßt das weinsteinsaure Doppelsalz von Kali und Natron krystallisiren und erhält nun das traubensaure Doppelsalz in der Mutterlauge. Diese wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun essigsaures Blei damit zusammen, wodurch traubensaures Blei entsteht, und zersetzt dann dieses wiederum durch Schwefelwasserstoff, so erhält man freie Traubensäure mit Weinstensäure gemengt, und aus dieser Auflösung krystallisirt die Traubensäure zuerst und zwar ganz allein, so lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke concentrirt wird.

3102. Traubensaure Salze oder Racemate (Racémates). Obschon die traubensauren Salze den weinsteinsauren sehr ähnlich sind, so unterscheiden sich beide doch durch einige Eigenschaften wesentlich. Die Racemate schmecken fast ganz wie die ihnen entsprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieselbe Veränderung, scheinen bei den verschiedenen Graden ihrer Sättigung denselben Gesetzen unterworfen zu seyn, und enthalten auch Wasser in denselben Verhältnissen. Von den Tartraten unterscheiden sich jedoch die traubensauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

John, Handwörterbuch d. Chem. IV, 128. Gay-Lussac, Schw. J. XLVIII, 381. Balchner, Schw. J. XLIX, 238, und in Omelin Handb. d. theoret. Chemie, 3te Aufl. II, 53. Berzelius Pogg. Ann. XIX, 319. Geiger, Magaz. f. d. Pharm. XL, 349. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343.

3101. Die Traubensäure wurde zuerst von Kästner in Rhann (Vogesen) und zwar im Weinstein entdeckt. Man nannte sie Traubensäure wegen ihres Vorkommens in manchen Trauben, und Paraweinsteinsäure, weil sie mit der Weinsteinsäure isomerisch ist. Diese Säure ist ebenso zusammengesetzt und hat dieselbe Sättigungscapacität, wie die Weinsteinsäure, unterscheidet sich aber von dieser wiederum dadurch, daß sie im krystallisirten Zustand zweimal so viel Wasser als diese enthält. Sie verliert davon beim Austrocknen die Hälfte und enthält dann dieselbe Wassermenge wie die vorige. Krystallisirt besteht sie aus:

1 Mt. wasserfreier Traubensäure	830,72	oder:	78,70
2 Mt. Wasser	224,96		21,30

1 Mt. krystallis. Traubensäure 1055,68 100,00

Die Traubensäure krystallisirt leichter, als die Weinsteinsäure, und die Krystalle sind wasserhelle, schiefe, rhomboidische Säulen. Mäßig erwärmt, verwandeln sie sich in ein weißes Pulver, indem sie Wasser verlieren. Nach Walchner löst sich 1 Th. davon in $5\frac{1}{2}$ Th. Wasser von 15°C auf. Der Alkohol löst weniger davon auf. Sie schmeckt stark sauer, und ist ganz geruchlos. In der Hitze schmilzt sie leicht und liefert bei trockner Destillation eine dicke sehr saure Flüssigkeit, welche Essigsäure und Brenzweinsteinsäure enthält nebst einer sehr kleinen Menge brenzlichen Oels.

In der Hitze wird die Traubensäure durch Kalk in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandelt, und zwar in einem solchen Verhältniß, daß die erstern doppelt so viel Basis sättigt, als die letztere. Sie reagirt auf Kalisalze ganz ähnlich wie die Weinsteinsäure und bildet wie sie Niederschläge in Baryt-Strontian- und Kaltwasser. Während aber die Weinsteinsäure diese letztere Basis den starken Säuren nicht zu entziehen vermag, trübt die Traubensäure nach einiger

Setzt eine gesättigte Gypslösung, so wie eine nicht allzu concentrirte Auflösung von Chlorcalcium.

Das traubensaure Kali existirt in einigen Traubenarten, und setzt sich mit dem Weinstein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinstein nun auf Weinstensäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, so bleibt die Traubensäure, als ein in verdünnter Schwefelsäure sehr wenig lösliches Kalisalz im Rückstand. Um die Säure daraus abzuscheiden, muß man diesen mit kohlensaurem Natron kochen, wodurch kohlensaurer Kalk und unlösliches traubensaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflösung des Letztern, welche auch Glaubersalz enthält, nach und nach essigsaures Blei, um die Schwefelsäure zu fällen. Das traubensaure Blei, welches erst später niedersinkt, wird in Wasser zerrührt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubensäure läßt sich auch auf andere Weise aus dem Weinstein scheiden. Man sättigt durch kohlensaures Natron, läßt das weinsteinsaure Doppelsalz von Kali und Natron krystallisiren und erhält nun das traubensaure Doppelsalz in der Mutterlauge. Diese wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun essigsaures Blei damit zusammen, wodurch traubensaures Blei entsteht, und zerlegt dann dieses wiederum durch Schwefelwasserstoff, so erhält man freie Traubensäure mit Weinstensäure gemengt, und aus dieser Auflösung krystallisirt die Traubensäure zuerst und zwar ganz allein, so lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke concentrirt wird.

3102. Traubensaure Salze oder Racemate (Racémates). Obschon die traubensauren Salze den weinsteinsauren sehr ähnlich sind, so unterscheiden sich beide doch durch einige Eigenschaften wesentlich. Die Racemate schmecken fast ganz wie die ihnen entsprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieselbe Veränderung, scheinen bei den verschiedenen Graden ihrer Sättigung denselben Gesetzen unterworfen zu seyn, und enthalten auch Wasser in denselben Verhältnissen. Von den Tartraten unterscheiden sich jedoch die traubensauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

stärksten sehr leicht löslichen Racemate sind die des Kalis Natrons und Ammonials und vielleicht auch das Lithionsalz und die der sehr schwachen Basen, wie z. B. des Eisen- und Zinnoryds etc.

Traubensaures Kali. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und liefert keine deutlichen Krystalle. Das saure Salz, welches in den Trauben vorkommt, krystallisiert in kleinen nadelförmigen Prismen, welche mit dem krystallisirten sauren Kalitartrat isomerisch und im Wasser etwas weniger löslich sind.

Das traubensaure Ammonial ist gleich dem Kalisalz mit Säureüberschuß minder löslich als das Neutralsalz.

Traubensaurer Baryt. Er ist im gesättigten Zustande wenig löslich, löst sich aber in einem Säureüberschuß auf.

Traubensaurer Strontian. Im Wasser ist er kaum löslich, und eben so wird die Auflöslichkeit dieses Salzes durch einen Säureüberschuß vermehrt.

Traubensaurer Kalk. Er fällt in weißen Flocken nieder, und ist eben so wie das Kalstartrat zusammengesetzt. Koncentrirte Salzsäure löst ihn in der Wärme auf und setzt daraus beim Erkalten Krystalle von Traubensäure ab. Der traubensaure Kalk ist nicht merklich auflöslich und übertrifft darin bei Weitem noch den weinsteinsauren Kalk. Das neutrale traubensaure Kali bringt in der wässrigen Auflösung des Kalstartrates einen Niederschlag hervor. Mit Salzsäure angesäuertes Wasser löst den traubensauren Kalk leicht auf, und sättigt man die Flüssigkeit mit Ammonial, so fällt sogleich oder nach wenigen Augenblicken das Kalisalz als feines Pulver daraus nieder.

Unter gleichen Umständen setzt sich das Kalstartrat erst nach mehreren Stunden in kleinen glänzenden Krystallen ab.

Traubensaures Antimonoryd-Kali. Man erhält zweierlei Salze, welche den beiden Tartraten derselben Basen zu entsprechen scheinen.

Traubensaures Kupfer. Die Traubensäure verbindet sich mit dem Kupferorydul und bildet damit ein auflösliches, in farblosen Rhomboedern krystallisirbares Salz,

welches an der Luft sich leicht in ein basisches Drydsalz verwandelt.

Das traubensaure Kupferoxyd ist im Wasser unlöslich. Da nun das entsprechende Tartrat sich darin auflöst, so könnte man die Traubensäure leicht von der Weinsteinsäure scheiden, wenn man die erstere als Kupferracemat fällte; der Niederschlag könnte dann eben so wie das Bleiracemat durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Traubensaures Blei. Es fällt wasserfrei nieder. Im Wasser löst es sich nur äußerst wenig auf, und zwar im warmen noch etwas mehr als im kalten. Die in der Wärme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine glänzende Körner ab, welche im Feuer detrepitiren. Schwefelwasserstoff zersetzt dieses Salz leicht.

Traubensaures Silber. Es enthält eben so viel Wasser als die getrocknete Säure. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich; mit dem traubensauren Kali bildet es ein Doppelsalz, und in Ammoniak löst es sich gleich dem Silbertartrat auf.

Brenzweinsteinsäure.

Synon. Brenzliche Weinsteinsäure, Pyroweinstein-säure. Lat. Acidum Pyrotartaricum. Franz. Acide pyrotartrique.

B. Rose, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 598. Fourcroy und Bauquelin, Scherer J. V, 278. Goebel, N. Journ. der Pharm. X, 1, 26.

3013. Die Destillation der Weinsteinsäure, welche diese Säure liefert, giebt auch ganz ähnliche liquide Produkte wie diejenigen sind, welche die Zitronensäure unter gleichen Umständen bildet; es sind dieselben nur noch etwas mehr gefärbt, enthalten mehr Essigsäure und hinterlassen einen reichlicheren Kohlenrückstand. Man filtrirt sie durch angefeuchtetes Papier und sättigt sie dann durch kohlensaures Kali; das erhaltene Salz wird zur Trodne abgedampft, und mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirt. Zuerst geht eine brenzliche Flüssigkeit über, welche die Essigsäure ent-

hält, die die Brenzweinsteinsäure begleitet, und diese sublimirt sodann in den Retortenhals in Form ganz weißer Nadeln.

Die Brenzweinsteinsäure schmeckt sehr sauer; sie ist im Wasser, besonders unter Erwärmung leicht löslich und die warm gesättigte Auflösung krystallisirt wieder beim Erkalten. Sie schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt dann ohne Rückstand, wenn sie rein war. Sie enthält:

10 Mt. Kohlenstoff	382,60	oder	53,13
6 Mt. Wasserstoff	37,50		5,20
3 Mt. Sauerstoff	300,00		41,67
	<hr/>		
	720,10		100,00

Brenzweinsteinsäure Salze oder Pyrotartrate (Pyrotartrates). Das Kali-, Natron- und Ammoniak Salz sind löslich im Wasser. Das Kalipyrotartrat ist zerfließlich und auch im Weingeist löslich. Es krystallisirt in Blättern gleich dem Kaliacetat. Das Natronsalz ist ebenfalls zerfließlich.

Die Pyrotartrate von Kupfer, Blei, Quecksilberoxydul und Silber sind entweder schwer löslich oder ganz unlöslich. Das Bleisalz entsteht nach einiger Zeit, wenn man Auflösungen von brenzweinsteinsäuren und essigsaurem Blei mischt; es krystallisirt in kleinen Nadeln. In heißem Wasser löst es sich etwas auf. Das salpetersaure Quecksilber wird nicht durch Brenzweinsteinsäure getrübt, wohl aber durch deren Salze.

Säure, durch Destillation des Weinstein erzeugt. Sie unterscheidet sich nach Val. Rose nur wenig von der vorigen. Sie krystallisirt; wird ihre Auflösung mit Chlorcalcium oder Gypsauflösung vermischt, so setzt sich nach etniger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab; essigsaures Blei wird sogleich durch sie gefällt; sie schlägt ferner die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls und Drydes nieder, trübt aber die Auflösung des Silberacetates nicht.

Zitronensäure.

Synon. Lat. Acidum citricum. Franz. Acide citrique.

Scheele, de succo citri. opusc. II, 181. Regius, Crell n. Entb. III, 193. Hermbstädt, dessen phys. chem. Vers. I, 207. Dizé, Scherer J. II, 707. Bauquelin, ebendas. II, 712. Proust, ebend. VIII, 613. Richter, dessen n. Gegenst. I, 59. et VI, 63. Berzelius, Gilb. Ann. XL, 248. u. Schweigg. J. LXII, 363. 373. Beral, pharm. Centr. Bl. II, 795. Gruner, Trommsd. n. J. XXIV, 2, 88. Guntber, Buchn. Rep. XLI, 90. Liebig, Ann. de Ph. et de Ch. LII, 430 und 454.

3104. Die Zitronensäure findet sich in vielen Pflanzensäften theils frei, theils gebunden an etwas Kalk. Scheele entdeckte sie in den Zitronen und Pomeranzen, und später fand man sie auch in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren etc. Sie wird häufig von Apfelsäure begleitet.

Die krystallisirte Zitronensäure enthält eine bestimmte Menge Wasser, von dem sie beim Trocknen einen Theil verliert; den übrigen Antheil aber giebt sie erst ab, wenn man sie mit Basen verbindet. Dieser Wassergehalt bietet ganz besondere Anomalien dar. Sie ist in diesen verschiedenen Zuständen folgendermassen zusammengesetzt:

8 At. Kohlenstoff	. 306,08	oder 41,86
4 At. Wasserstoff	. 25,00	3,42
4 At. Sauerstoff	. 400,00	54,72
1 At. wasserfr. Säure	. 731,08	100,00

Bereitet man eine bei 100° gesättigte Auflösung von Zitronensäure, so setzt diese beim Erkalten Krystalle ab, welche zwei Atome Wasser enthalten, und dann also zusammengesetzt sind:

8 At. Kohlenstoff	. . . 306,08	oder 36,28
6 At. Wasserstoff	. . . 37,50	3,45
5 At. Sauerstoff	. . . 500,00	59,27
	843,58	100,00.

Diese Krystalle schmelzen in einer Hitze von etwas über 100° zu einer klaren Flüssigkeit, verlieren aber nichts an Gewicht und erstarren beim Erkalten zu einer harten und durchsichtigen Masse. Wird die Mutterlauge, aus der sie krystallisirt sind, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so liefert dieselbe gänzlich von den vorigen verschiedene Krystalle, welche denjenigen ähnlich sind, die im Handel vorkommen. Diese

enthalten 3 Atome Wasser, und ihre Zusammensetzung ist folgende:

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder	84,75
6,66 At. Wasserstoff	41,66		4,72
5,33 At. Sauerstoff	533,33		60,33
1 At. flüchtige Zitronensäure	881,07		99,80

Erhitzt man diese Säure, so verliert sie die Hälfte ihres Wassers und besteht dann aus:

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder	38,00
5,33 At. Wasserstoff	33,33		4,13
4,66 At. Sauerstoff	466,66		57,87
1 At. getrocknete flüchl. Zitronens.	806,07		100,00

Diese Thatsachen bieten mehrere bemerkenswerthe Punkte dar. Man hat hier zwei Säuren, deren Wassergehalt durch Bruchtheile von Atomen ausgedrückt werden muß, was ohne Beispiel ist. Ferner enthält eine dieser Säuren mehr Wasser als die ausgetrocknete Säure, verliert aber doch nichts mehr davon bei der Temperatur, welche zum Trocknen der andern hinreichend ist. Dieses auffallende Verhalten, nebst einigen andern, nicht minder merkwürdigen Eigenschaften, von denen weiter unten noch Erwähnung geschehen soll, wurden von Berzelius beobachtet; sie begründen einige Vermuthungen, welche wir am Schlusse dieses Artikels näher berühren wollen.

Die Zitronensäure krystallisirt in schiefen, vierseitigen Säulen, mit zwei Endflächen, welche auf den spitzen Winkeln aufliegen. An der Luft verändern sich diese Krystalle nicht, lösen sich in drei Viertel ihres Gewichtes kaltem Wasser auf, bedürfen aber zur Auflösung nur halb so viel kochendes Wasser. Diese Säure schmeckt sehr sauer und mit Wasser verdünnt, sehr angenehm. Im Weingeist ist sie viel weniger löslich als im Wasser. Durch die Einwirkung des Feuers erleidet sie eine Zersetzung, und liefert eine eigenthümliche Säure, die Brenzzitronensäure, eine dem Holzgeist ähnliche geistige Flüssigkeit, eine ölige Substanz, welche bei längerem Kontakte mit dem Wasser sich in die beiden vorigen Stoffe umwandelt, dann Wasser, Essigsäure, Kohlenensäure, Kohlenwasserstoff und einen kohligen Rückstand. An freier Luft erhitzt, stößt sie einen scharfen Geruch aus.

sonach 23 Atome Wasser, obschon es nur 2 Atome enthält. Uebrigens wird dieses Sodasalz, welches kein Citrat mehr sein kann, beim Wiederauflösen in Wasser ein zitronensaures Salz und liefert wieder Zitronensäure, welche alle bekannten Eigenschaften derselben besitzt. Diese Erscheinungen lassen sich an dem nämlichen Salz ganz nach Belieben öfter wieder hervorbringen. Der so auffallende Wasserverlust läßt sich nur aus der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Säure erklären. Es ersetzt sich derselbe wieder, wenn man das Salz mit Wasser in Berührung bringt; es bildet sich dann auch die Zitronensäure wieder, oder es läßt sich dann wenigstens die Zitronensäure in ihrem ursprünglichen Zustande wieder aus dem Salze scheiden.

Zitronensaurer Baryt. Das Neutralsalz ist im Wasser wenig löslich. Das saure Salz dagegen löst sich leicht auf und giebt leicht verwitterbare Krystalle. Nach Berzelius liefert das saure Salz beim Abdampfen nur eine gummiartige Masse, welche höchst sonderbar zusammengesetzt ist, indem sie aus einem Atom Basis, zwei Atomen Wasser und fünf Viertel Atomen Säure besteht. Das Neutralsalz ist viel einfacher zusammengesetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronensäure	. 731,08	oder 38,22
1 At. Baryt	. . . 956,88	50,00
4 At. Wasser	. . . 225,00	11,78
	<hr/> 1912,96	100,00

Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft, allein die Darstellung eines reinen Salzes ist schwierig.

Zitronensaurer Kalk. Er ist im Wasser sehr wenig löslich, wird aber durch Zusatz von Säure leichter löslich. Das Wasser löst, wenn es damit digerirt wird, ein seines Gewichtes davon auf und reagirt dann schwach alkalisch auf durch Essigsäure geröthetes Lackmuspapier.

Das neutrale Kalkcitrat, welches schwierig darzustellen ist, enthält nach Berzelius:

1 At. Zitronensäure	. 731,08	oder 60,93
1 At. Kalk	. . . 356,02	29,70
2 At. Wasser	. . . 112,50	9,37
	<hr/> 1199,60	100,00

auf das Kalzitrat zu gießen, damit die durch jene Mischung entstandene Wärme, die Reaction begünstige, dabei muß man beständig umrühren, weil ohne diese Vorsichtsmaaßregel der citronensaure Kalk zu einer festen Masse erstarren würde, welche die Säure nicht durchbringen kann. Sollte dieser Uebelstand sich ereignen, so muß man mit dem Zugießen der Säure anhalten, und die Masse im Wasser sorgfältig zerühren. Operirt man mit kleinen Mengen, so nimmt man lieber Schwefelsäure, welche mit der zehnfachen Menge Wassers verdünnt worden, und läßt dann die Säure auf das Kalzsalz einige Stunden lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Weibet man schon alten Zitronensaft an, so kann er Essigsäure enthalten. Man würde sonach irren, wenn man die erforderliche Menge Schwefelsäure nach der zur Sättigung nöthigen Kreidemenge berechnen wollte. Man nimmt dann eine bestimmte Menge des Niederschlages, sucht durch Kalziniren die darin beständige Kalkmenge zu bestimmen, und hieraus wieder die zur Ausscheidung der Zitronensäure erforderliche Säuremenge zu finden. Hat man ein Quantum Schwefelsäure angewendet, welches fast der Menge des Kalzsalzes entspricht, so beurtheilt man den Gang der Operation, wenn man die Flüssigkeit durch ein Barytsalz oder durch Salpetersäure prüft. Der unlösliche Rückstand wird sehr gering seyn, wenn aller citronensaure Kalk zersezt worden ist. Befürchtet man, daß die Reaction, in der Kälte zu schwierig vor sich gehen würde, so braucht man nur das Gemenge etwas in einem Bleikessel zu erhitzen.

Da die Anwesenheit von citronensaurem Kalk der Krystallisation schadet, und die Schwefelsäure sie dagegen begünstigt, so wendet man stets von letzterer einen schwachen Ueberschuß an, und schafft diesen nachher wieder durch wiederholtes Umkrystallisiren weg.

Nachdem sich der Gyps abgesetzt hat, scheidet man durch bekantiren und filtriren. Man wäscht ihn wiederholt kalt, um so wenig als möglich davon aufzulösen. Hierauf dampft man in bleiernen Kesseln oder in Schüsseln von Steingut ab, welche man durch Dampf heizt. Die Operation kann so lange ziemlich beschleunigt werden, bis die Auflösung auf

reduzirt ist; hat sie aber diesen Punkt erreicht, so kann sich bei zu starker Hitze sehr leicht verkohlen. Die Erzeugung im Marienbad ist dann sehr zweckmäßig. Bald zeigen sich krystallinische Massen auf der Oberfläche; ist diese einer festen Kruste gänzlich bedeckt, so hört man auf feuern, und läßt die Masse erkalten.

Nach drei oder vier Tagen sammelt man die Krystalle und dampft die Mutterlauge aufs Neue ein. Giebt diese neue Krystalle mehr, so behandelt man sie wie den frischen Zitronensaft. Nach Willin läßt sich die Krystallisation der Zitronensäure sehr beschleunigen, wenn man etwas Alkohol zusetzt.

Will man ganz weiße und reine Zitronensäure haben, löst man die Krystalle vom ersten Anschuß in der möglichst geringen Menge Wassers auf, filtrirt und dampft dann wiederum ab, um neue Krystalle zu erhalten. Diese Behandlung wird selbst zum zweiten Mal wiederholt, wenn man vollkommen reines Produkt darstellen will.

Lillon, Apotheker zu Dijon, stellte die Zitronensäure aus den Stachelbeeren auf folgende Weise dar. Man zerquetscht die Beeren, läßt den Saft gähren und destillirt den erzeugten Alkohol ab. Der Rückstand enthält Zitronensäure und Äpfelsäure. Man sättigt denselben durch Kreide und erhält so einen Niederschlag von zitronensaurem Kalk, woraus man die Säure durch Schwefelsäure abscheidet und nachgehörig reinigt. Man erhält auf diese Weise aus 100 Stachelbeeren, 10 Th. Weingeist von 20° B. 1 Theil Zitronensäure, welche auf 6½ Frank. das Kilogr. zu stehen kommt, wenn die 100 Kilogr. Stachelbeeren 5 Frank. kosten.

Die Zitronensäure kann, wie die Sauerfleesäure zum Entilgen der Dinten- und Rostflecken angewendet werden. Man wendet sie ferner zur Fällung des Saffloroths oder Erythamins an; auch brauchen sie die Färber und Rattunser in mehreren Fällen, wo sie nicht wohl durch andere Säuren ersetzt werden kann.

Die Zitronensäure eignet sich ferner ganz vorzüglich zur Bereitung der Limonaden. Einige Tropfen einer konzentrirten Auflösung derselben reichen für ein Glas Zuckerwasser

heiß gesättigten Auflösung beim Erkalten ein saures Salz ab, welches besteht aus:

3 Mt. Zitronensäure	2193,24	oder	42,12
2 Mt. Bleiorpd	—	2789,00	53,56
4 Mt. Wasser	—	225,00	4,32
	5207,24		100,00-

Zitronensaures Silber. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und giebt bei der Destillation Essigsäure, welche mit brenzlichen Produkten gemischt ist.

Es ist dies das einzige unlösliche Citrat, welches man fast ganz neutral darstellen kann. J. Gay-Lussac, der es untersuchte, fand es stets zusammengesetzt aus:

1 Mt. Zitronensäure	731,08	33,49
1 Mt. Silberorpd	1450,60	66,51
	2181,68	100,00

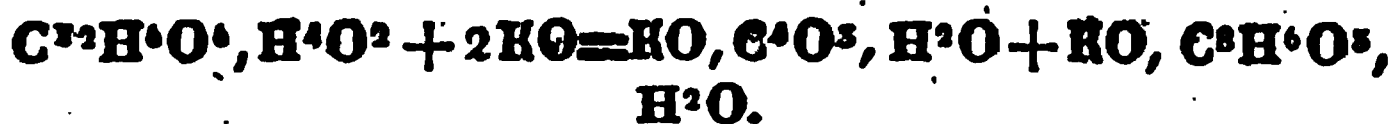
Wird es bei der Analyse erhitzt, so verbrennt es, da es sehr trocken ist, plötzlich mit einer Art Explosion.

3106. Ueberschauen wir nun das Verhalten der Zitronensäure, in den aufgezählten einzelnen Fällen, so führt es zu der ganz besondern Folgerung, daß es ganz unmöglich ist, diese einzelnen Thatsachen zu begreifen, wenn man nicht die Existenz zweier Arten von Zitronensäure annimmt, die sich beständig in einander verwandeln.

Die erste hätte dann die Formel $C^3H^4O^4$ und bildet, indem sie in der Wärme krystallisirt, ein Hydrat $C^3H^4O^4, H^2O$. Diese Säure ist im Silbercitrat und in den meisten übrigen zitronensauren Salzen enthalten.

Die zweite Säure hätte die Formel $C^{12}H^6O^6$ und würde, indem sie mit vier Atomen Wasser verbunden ist, die im Handel vorkommende krystallisirte Zitronensäure seyn, welcher die Formel $C^{12}H^6O^6, H^4O^2$ zukommt. Mit 2 Atomen Wasser dagegen würde sie dieselbe, aber ausgetrocknete Säure seyn.

Diese Säure ist es auch, welche sich unter Einwirkung des Kali's in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandelt würde, und zwar nach der Formel:



Diese Säure würde dann endlich noch durch Destillation Brenzxitronensäure geben, gemäß der Formel:



Man ersieht hieraus, daß eben so viele Gründe sowohl für die Annahme der einen, als der andern Formel sprechen, allein es erklären keine von beiden die aufgezählten Thatsachen auf genügende Weise. Wir werden vielleicht bei Betrachtung der Aether auf diese Erscheinungen wieder zurückkommen.

Brenzxitronensäure (Acide pyrocitrique).

La ssa igne, Schweigger n. Journ. VI, 428. Dumas's Ann. de Ch. et de Ph. LII, 295.

5107. Destillirt man Zitronensäure bei gelinder Hitze, so erhält man Wasser, welches viel Brenzxitronensäure enthält, ferner etwas geistige Flüssigkeit und ein gelbes Del, welches den untern Theil des ganzen Productes bildet. Das Wasser zerstört die blattige Flüssigkeit, die bald verschwindet. Man gießt die Auflösungen von Brenzxitronensäure zusammen und sättigt sie mit Kreide oder kohlensaurem Natron. Hierauf reinigt man die Flüssigkeit mit Thierkohle und zersezt sie durch essigsaures Blei; nachdem der Niederschlag von brenzxitronensaurem Blei wohl ausgesüßt worden, scheidet man die Säure von Bleioryd mittelst Schwefelwasserstoff, und läßt sie krystallisiren. Sie krystallisirt nur schwierig und aus sehr concentrirten Auflösungen. Beim Erkalten erstarrt sie zur weißen Masse, welche aus feinen, sich durchkreuzenden Nadeln besteht. Sie ist geruchlos, schmeckt bitterlich sauer, und ist schmelzbar. Indem sie sich verflüchtigt, zersezt sie sich zum Theil. Sie löst sich in Alkohol und in 3 Theilen Wasser von 10° auf. Weder Kalk- noch Barytwasser wird von ihr getrübt, und mit den meisten Basen bildet sie auflösliche Salze. Mit aufgelöstem essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoryd liefert sie jedoch weiße Niederschläge. Sie besteht aus:

10 At. Kohlenstoff	—	382,60	oder	54,07
4 At. Wasserstoff	—	25,00		3,53
3 At. Sauerstoff	—	300,00		42,40
		—	707,60	100,00

5108. Brenz Zitronensäure Salze oder Pyrocitrate (Pyrocitrates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure. Die meisten derselben sind auflöslich.

Äpfelsäure.

Synon. Vogelbeersäure, Spiersäure. Lat. Acidum malicum. A. sorbicum. Franz. Acide malique, s. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Bauquelin, Crell Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. n. Ph. III, 615. — Donovan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 281. — Braconnot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Lussac ebendas. XXI, 216. — Döbereiner, ebendas. XXVI, — Vogel, Gilb. Ann. LXI, 230. Houtou Labillardiere, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. u. XX, 2, 1. Fromberg, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Lassaigue, Gehlen Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Rose, Erdmann u. J. f. p. Ch. I, 252.

5109. Die Äpfelsäure wird so wie die Weinsäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es scheint in der vegetabilischen Natur ein Uebergang zwischen mehrern Säuren statt zu finden, deren Eigenschaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet sie zusammen mit Zitronensäure, Weinsäure, Traubensäure im Most, und zwar in Verhältnissen, welche nach der Reife der Trauben variiren. Die Äpfelsäure wurde von Scheele entdeckt in den sauren Äpfeln; man fand sie auch in den Vogelbeeren, und da man sie daraus sehr rein abscheiden konnte, so nannte man sie auch Spiersäure. Sie existirt entweder frei oder gesättigt in fast allen Obstarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet sich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze schmilzt die Äpfelsäure bei 85° und zerfällt bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die er Maleal- und Paramalealsäure nennt. Die Malealsäure ist ein farbloses Liquidum, welches leicht krystallisirt. Die Paramalealsäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als krystallinische Masse. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, so ist die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealsäure erhalten. Bei 150° dagegen herrscht die Paramalealsäure vor, allein die Reaction geht dann sehr langsam.

Dieses veränderliche Verhalten erklärt sich leicht, denn unter Einwirkung des Wassers und der Wärme verwandelt sich die Malealsäure in Paramalealsäure. Um also die erste zu erhalten, muß man sie durch eine rasche Destillation dem Einflusse derjenigen Ursachen zu entziehen suchen, welche sie in Paramalealsäure verwandeln.

Die Äpfelsäure krystallisirt sehr schwierig und ist deshalb auch mühsam von den sie verunreinigenden Substanzen zu scheiden. Sie zerfließt an der Luft und ist im Wasser und Weingeist leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinsteinsäure.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Sauerfleesäure. Weder durch Kalk, noch Barytwasser wird sie getrübt, und eben so wenig durch salpetersaures Blei, Quecksilber oder Silber. Dagegen liefert sie mit essigsaurem Blei einen weißen Niederschlag, der sich aber allmählig wieder auflöst, und nachher in zarte glänzende Kryställchen sich verwandelt. Im kochenden Wasser wird dieses Salz weich, löst sich nur wenig darin auf, und läßt sich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeist unlösliche Salze. Mit Magnesia und auch mit Zinkoxyd liefert sie leicht krystallisirbare Salze.

Erhitzt man sie mit einem Kaliumüberschuß bis zu 150° , so verwandelt sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet sie durch Salpetersäure. Ist die Äpfelsäure nicht von allem Extractivstoff befreit, so

kann sie den kohlensauren Kalk nicht gänzlich zersetzen, es sey denn, daß sie in solcher Menge vorhanden wäre, um ein saures Malat bilden zu können. Ist sie aber rein, so kann sie durch Kreide vollkommen gesättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Wasser etwas löslich ist, findet jedesmal statt, wenn man unreine Äpfelsäure durch Kreide zu sättigen sucht, und man bedient sich dieses Mittels, die Äpfelsäure von mehreren andern Säuren, wie z. B. von der Zitronensäure, Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure zu scheiden, welche unter gleichen Umständen fast unlösliche Neutralsalze bilden.

Die Äpfelsäure ist stets wasserhaltig, wenn sie nicht mit Basen verbunden ist. Nach Liebig ist sie genau wie die Zitronensäure zusammengesetzt, man hat demnach für die wasserfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die wasserhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrscht über die Formel der Äpfelsäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronensäure der Fall ist.

Man kann die Äpfelsäure auf verschiedene Weise bereiten. Donovan wendete die Vogelbeeren zuerst an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelst äpfelsaurem Blei, welches im kalten Wasser fast ganz unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser merklich auflöst. Man sammelt die Vogelbeeren, wenn sie fast ganz reif sind, zerstoßt sie in einem Mörser und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioryd oder mischt ihn mit eßigsäurem Blei. Der sich bildende Niederschlag von äpfelsaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit destillirtem Wasser gekocht; die kochende Flüssigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleisalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit destillirtem Wasser bleibende Rückstand wird wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten, aus welcher äpfelsaures Blei heraus krystallisirt ist, die aber noch mit Bleimalat gesättigt sind, werden immer bei der nächsten Behandlung statt des reinen Wassers angewendet. Will man ganz reine Krystalle darstellen, so löst man das einmal krystallisirte Salz wieder in kochendem

Wasser, und läßt es aufs Neue krystallisiren. Man pulverisirt es nachher fein, mischt es mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeschieden und die Auflösung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert sie unregelmäßige nadelförmige Krystalle, welche verworren durch einander anschießen.

Liebig bereitet sehr reine Äpfelsäure auf folgende Weise. Zu dem mit Knochenschwarz gekochten und filtrirten Vogelbeersaft wird etwas Kali gegossen, um doppeltweinsteinsaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberschuß möglichst vermieden werden muß. Nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden, wird sie mit Weingeist verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf destillirt man dieselbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und setzt die Destillation so lange fort, bis der Rückstand Syrupkonsistenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuscheiden. Der von der zweiten Destillation erhaltene Rückstand wird mit vielem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei versetzt; man erhält dann äpfelsaures Blei, welches ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, konzentriert man sie, verdünnt dann mit Alkohol und sättigt sie zur Hälfte durch Ammoniak. Das also erhaltene doppeltäpfelsaure Salz läßt man krystallisiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem sich die Säure wieder durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den Vogelbeersaft durch kohlensauen Kalk sättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelsaures Salz erhält; diesem wird dann, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden, kohlensaures Natron zugesetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird, und hierauf essigsaures Blei zugegossen; das erhaltene Bleisalz kann dann wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Äpfelsäure durch Schwefelsäure zersetzen, und den schwefelsauren Kalk durch Alkohol von der

10 Mt. Kohlenstoff	—	382,60	oder	54,07
4 Mt. Wasserstoff	—	25,00		3,53
8 Mt. Sauerstoff	—	300,00		42,40
		—	707,60	100,00

3108. Brenzcitronensäure Salze oder Pyrocitate (Pyrocitrates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure. Die meisten derselben sind auflöslich.

Aepfelsäure.

Synon. Vogelbeersäure, Spiersäure. Lat. Acidum malicum. A. sorbicum. Franz. Acide malique, s. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Bauguelin, Cröll Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. n. Ph. III, 615. — Donovan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 261. — Bracconot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Lussac ebendas. XXI, 216. — Döbereiner, ebendas. XXVI, — Vogel, Göt. Ann. LXI, 230. Fontou Fabillardière, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. n. XX, 2, 1. Fromberg, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Lassaigue, Gehner Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Rose, Erdmann u. J. f. p. Ch. I, 252.

3109. Die Aepfelsäure wird so wie die Weinsäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es scheint in der vegetabilischen Natur ein Uebergang zwischen mehreren Säuren statt zu finden, deren Eigenschaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet sie zusammen mit Zitronensäure, Weinsäure, Traubensäure im Most, und zwar in Verhältnissen, welche nach der Reife der Trauben variiren. Die Aepfelsäure wurde von Scheele entdeckt in den sauren Aepfeln; man fand sie auch in den Vogelbeeren, und da man sie daraus sehr rein abscheiden konnte, so nannte man sie auch Spiersäure. Sie existirt entweder frei oder gesättigt in fast allen Obstarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet sich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze schmilzt die Äpfelsäure bei 85° und zerfällt bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die er Maleal- und Paramalealsäure nennt. Die Malealsäure ist ein farbloses Liquidum, welches leicht krystallisirt. Die Paramalealsäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als krystallinische Masse. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, so ist die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealsäure erhalten. Bei 150° dagegen herrscht die Paramalealsäure vor, allein die Reaction geht dann sehr langsam.

Dieses veränderliche Verhalten erklärt sich leicht, denn unter Einwirkung des Wassers und der Wärme verwandelt sich die Malealsäure in Paramalealsäure. Um also die erste zu erhalten, muß man sie durch eine rasche Destillation dem Einflusse derjenigen Ursachen zu entziehen suchen, welche sie in Paramalealsäure verwandeln.

Die Äpfelsäure krystallisirt sehr schwierig und ist deshalb auch mühsam von den sie verunreinigenden Substanzen zu scheiden. Sie zerfließt an der Luft und ist im Wasser und Weingeist leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinstensäure.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Saueräpfelsäure. Weder durch Kalk, noch Barytwasser wird sie getrübt, und eben so wenig durch salpetersaures Blei, Quecksilber oder Silber. Dagegen liefert sie mit essigsaurem Blei einen weißen Niederschlag, der sich aber allmählig wieder auflöst, und nachher in zarte glänzende Kryställchen sich verwandelt. Im kochenden Wasser wird dieses Salz weich, löst sich nur wenig darin auf, und läßt sich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeist unlösliche Salze. Mit Magnesia und auch mit Zinnoxid liefert sie leicht krystallisirbare Salze.

Erhitzt man sie mit einem Kalküberschuß bis zu 150° , so verwandelt sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet sie durch Salpetersäure. Ist die Äpfelsäure nicht von allem Extractivstoff befreit, so

kann sie den kohlensauren Kalk nicht gänzlich zersetzen, es sey denn, daß sie in solcher Menge vorhanden wäre, um ein saures Malat bilden zu können. Ist sie aber rein, so kann sie durch Kreide vollkommen gesättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Wasser etwas löslich ist, findet jedesmal statt, wenn man unreine Äpfelsäure durch Kreide zu sättigen sucht, und man bedient sich dieses Mittels, die Äpfelsäure von mehreren andern Säuren, wie z. B. von der Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Oxalsäure zu scheiden, welche unter gleichen Umständen fast unlösliche Neutralsalze bilden.

Die Äpfelsäure ist stets wasserhaltig, wenn sie nicht mit Basen verbunden ist. Nach Liebig ist sie genau wie die Zitronensäure zusammengesetzt, man hat demnach für die wasserfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die wasserhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrscht über die Formel der Äpfelsäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronensäure der Fall ist.

Man kann die Äpfelsäure auf verschiedene Weise bereiten. Donovan wendete die Vogelbeeren zuerst an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelst äpfelsaurem Blei, welches im kalten Wasser fast ganz unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser merklich auflöst. Man sammelt die Vogelbeeren, wenn sie fast ganz reif sind, zerstößt sie in einem Mörser und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioryd oder mischt ihn mit essigsaurem Blei. Der sich bildende Niederschlag von äpfelsaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit destillirtem Wasser gekocht; die kochende Flüssigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleisalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit destillirtem Wasser bleibende Rückstand wird wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten, aus welcher äpfelsaures Blei heraus krystallisirt ist, die aber noch mit Bleimalat gesättigt sind, werden immer bei der nächsten Behandlung statt des reinen Wassers angewendet. Will man ganz reine Krystalle darstellen, so löst man das einmal krystallisirte Salz wieder in kochendem

Wasser, und läßt es aufs Neue krystallisiren. Man pulverisirt es nachher fein, mischt es mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeschieden und die Auflösung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert sie unregelmäßige nadel förmige Krystalle, welche verworren durch einander anschießen.

Liebig bereitet sehr reine Äpfelsäure auf folgende Weise. Zu dem mit Knochenschwartz gekochten und filtrirten Vogelbeersaft wird etwas Kali gegossen, um doppeltweinsteinsaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberschuß möglichst vermieden werden muß. Nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden, wird sie mit Weingeist verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf destillirt man dieselbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und setzt die Destillation so lange fort, bis der Rückstand Syrupkonsistenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuscheiden. Der von der zweiten Destillation erhaltene Rückstand wird mit vielem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei versetzt; man erhält dann äpfelsaures Blei, welches ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, concentrirt man sie, verdünnt dann mit Alkohol und sättigt sie zur Hälfte durch Ammoniak. Das also erhaltene doppeltäpfelsaure Salz läßt man krystallisiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem sich die Säure wieder durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den Vogelbeersaft durch kohlensauen Kalk sättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelsaures Salz erhält; diesem wird dann, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden, kohlensaures Natron zugesetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird, und hierauf essigsaures Blei zugegossen; das erhaltene Bleisalz kann dann wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Äpfelsäure durch Schwefelsäure zersetzen, und den schwefelsauren Kalk durch Alkohol von der

Säure scheiden, allein man erhält sie auf diese Weise minder rein.

Der Saft von der Hauswurz (*Sempervivum tectorum*) eben so wie der Vogelbeersaft behandelt, liefert auch Äpfelsäure.

5111. Äpfelsaure Salze (Malates). Die Äpfelsäure enthält viermal mehr Sauerstoff, als die Dreyde, welche sie neutralisiren. Sie bildet außer Neutralsalzen auch saure und basische. Fast alle neutralen Malate sind im Wasser löslich, und viele derselben lösen sich sehr leicht darin auf. Die unlöslichen oder schwierig löslichen Malate lösen sich leichter in einem Säureüberschuß auf; dagegen sind die im neutralen Zustande leicht löslichen Malate minder löslich, wenn sie sauer sind. Die basischen Malate sind fast alle unlöslich, oder wenigstens sehr schwierig löslich. Man kennt übrigens ihr Sättigungsverhältniß noch viel zu wenig. Die sauren Salze scheinen doppelt so viel Säure als die neutralen zu enthalten.

Das neutrale äpfelsaure Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und zerfließen an der Luft; die sauren äpfelsauren Salze dieser Basen aber sind minder löslich und krystallisiren. Baryt bildet mit der Äpfelsäure leichtlösliche Verbindungen, deren Auflösungen beim Abdampfen gummiähnliche Massen liefern, wenn das Salz neutral ist, oder Säureüberschuß hat; das basische Salz dagegen ist unlöslich. Der neutrale äpfelsaure Strontian ist wie das entsprechende Barytsalz sehr löslich, und wird auch in derselben Form erhalten; das saure Salz dieser Basis ist jedoch schwerauflöslich. Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Manganoxydulsalze. Das Eisenoxydsalz bildet ein neutrales krystallisirbares Salz, welches im Wasser und Weingeist auflöslich ist und deliquesceirt; außer diesem aber auch noch ein gelbes, unlösliches basisches Salz. Das äpfelsaure Quecksilberoxyd ist unkrystallisirbar; durch Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches Salz zerlegt, welches letztere einen Niederschlag bildet.

Werden die Malate erhitzt, so blähen sie sich auf, zersetzen sich und liefern die gewöhnlichen Produkte, welche man

durch trockne Destillation der Salze mit vegetabilischen Säuren erhält. Am leichtesten lassen sich die äpfelsauren Salze erkennen, wenn man äpfelsaures Blei erzeugt und nun prüft, ob das erhaltene Salz die Eigenschaften besitzt, welche weiter unten bezeichnet werden.

Äpfelsaures Kali. Zuweilen kommt die Äpfelsäure schon in der Natur mit Kali verbunden vor. Das Neutralsalz zieht das Wasser aus der Luft stark an und geräth in Fäulnis. Das saure Salz ist dagegen an der Luft unveränderlich und löst sich in Alkohol nicht auf.

Äpfelsaurer Baryt. Es ist ein neutrales wasserfreies Salz, welches man erhält, wenn man Äpfelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt. Die Sättigung ist schwierig und gelingt nur unvollkommen. Dampft man aber die Flüssigkeit ab, so setzt sich das neutrale Salz in weißen, nicht krystallinischen Krusten ab, die sowohl im kalten als im kochenden Wasser unlöslich sind. Das saure Barytmalat ist dagegen sehr leicht löslich.

Äpfelsaurer Kalk. Ein Theil des neutralen Salzes löst sich in 147 Th. Wasser von 12° C und 65 Th. kochenden Wassers auf. Die warme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine krystallinische Körner ab, die fast wie Salpeter schmecken. Es schmilzt in der Hitze zu einer harzähnlichen Masse. Nach Grotthuis löst es sich leicht in Wasser auf, welches schon andere Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorkalcium, Salpeter, Salmiak etc. enthält.

Aus einer lauwarmen Auflösung von äpfelsaurem Kalk fällt bei Zusatz von etwas Kali ein basisches Doppelsalz nieder. In der Flüssigkeit bleibt ein saures Salz aufgelöst, welches zu einer gummiähnlichen Masse austrocknet,

Das Kalkbimalat löst sich in der 50fachen Gewichtsmenge Wassers von 12° auf; es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, mit zwei gegenüberliegenden breiten Seitenflächen und zweiflächiger Endzuspitzung. In Alkohol ist es unlöslich; man findet es in vielen Pflanzen, wie z. B. in der Hauswurz. Scheidet man es aus Pflanzen, so ist es stets mit Extractivstoff gemengt, welche die Krystallisation sehr erschwert.

Aepfelsaure Magnesia. Auch dieses Salz findet sich zuweilen schon gebildet in der Natur vor. Das neutrale Salz liefert Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern und 28 Th. Wasser zur Auflösung erfordern. Ein Säureüberschuß macht sie zerfließlich, und durch Salzsäure wird daraus ein Doppelsalz gefällt. Das wohl ausgetrocknete Salz enthält $MgO, C^2 H^4 O^4, H^2 O$; krystallisiert enthält es außerdem noch $H^2 O$, welches erst bei 150° gänzlich sich verflüchtigt.

Aepfelsaure Thonerde. Sie löst sich im Wasser auf und bildet beim Koncentriren durch Abdampfen eine gummiähnliche Masse; Ammoniak fällt die Auflösung befehen nicht. Diese Thatsache ist einem allgemeinen, schon öfter erwähnten Gesetze (§. 1649) untergeordnet. Auch das Kupferoxyd wird nur zum Theil durch Kali aus seiner Verbindung mit Aepfelsäure gefällt; das Eisenoxyd aber durchaus nicht.

Aepfelsaures Zink. Das neutrale Zinkmalat krystallisiert in vierseitigen Prismen. Ein Theil desselben erfordert 55 Th. kaltes und viel weniger kochendes Wasser zur Auflösung. Das siedende Wasser zersetzt es aber zugleich in ein basisches und saures Salz. Bis auf 100° erhitzt, giebt es 10 Proz. Wasser ab, und wird undurchsichtig, ohne jedoch seine Form zu verlieren. Noch mehr und zwar bis auf 120° erhitzt, verliert es noch ebenso viel Wasser und es bleibt dann ein zusammenhängendes Pulver zurück, welches das wasserfreie Neutralsalz ist. Das wasserhaltige Salz enthält 6 Atome Wasser. Erhitzt man es stark, so zersetzt es sich. Es enthält:

1 At. Aepfelsäure	. .	718,24	oder	58,80
1 At. Zinkoxyd	. .	503,32		51,20
<hr/>				
1 At. bei 120° getrocknetes Salz		1221,56		100,00

Das doppeltäpfelsaure Zink krystallisiert leicht in schönen Quadratoctaedern. Es enthält genau so viel Wasser, daß der Sauerstoffgehalt desselben doppelt so groß als der der Basis ist. Es schmilzt in seinem Krystallwasser, wenn es erhitzt wird, bläht sich zuletzt auf und entwickelt Dämpfe.

Das basische Salz, welches das Neutralsalz liefert, wenn man es durch kochendes Wasser zersetzt, ist ein weißes Pulver.

Äpfelsaures Blei. Es löst sich kaum merklich in kaltem Wasser auf, das kochende Wasser nimmt eine gewisse Menge davon auf, läßt dasselbe aber beim Erkalten wieder fallen, und zwar in weißen glänzenden Blättchen. Fällt es aus kalten Flüssigkeiten nieder, so erscheint es anfangs pulverig, wird aber bald krystallinisch, besonders wenn es erwärmt wird. Schon in der Siedhize des Wassers schmilzt es und löst sich dann nur schwierig im Wasser auf. Will man kochendes Wasser ganz damit sättigen, so pulverisirt man es zuerst und schüttet das Pulver dann in kleinen Portionen nach und nach hinein. Man weiß bis jetzt nicht, ob es wasserfrei ist. Das wasserfreie Salz würde enthalten:

1 At. Bleioxyd . . .	1394,50	oder 66,0
1 At. Äpfelsäure . .	718,24	34,0
	<hr/>	<hr/>
	2112,74	100,0

was auch in der That wenig von dem Resultate abweicht, welches die Analyse des entwässerten Salzes liefert.

Mit dem äpfelsauren Blei bildet das Ammoniakmalat ein auflösliches unkrystallisirbares Doppelsalz, und mit dem Zinkmalat aber ein unlösliches Salz, das man erhält durch Vermischen des Bleiacetats mit äpfelsaurem Zink.

Äpfelsaures Silber. Mischt man Auflösungen von neutralem salpetersaurem Silber und Ammoniakbimalat, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Silbermalat, welches körnig und weiß von Farbe ist, aber bei starkem Trocknen gelb wird. Erhitzt man es nach dem Trocknen, so schmilzt es, zersetzt und bläht sich etwas auf, indem es einen empyreumatischen Geruch verbreitet; zuletzt bleibt metallisches Silber. Dieses Salz ist in kochendem Wasser löslich, aber es reducirt sich zugleich und setzt metallisches Silber ab.

Malealsäure.

von Brenzäpfelsäure (Acide maléique).

Banquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendas. VIII, 119. Lassaigne, ebendas. XI, 93. Pelouze, ebendas. LV, 72. u. Erdmann ic. S. f. v. Ch. III, 26.

3111. Diese Säure erhält man durch Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200° . Es entbindet sich ein Liquidum, welches bald krystallisiert und ganz aus Malealsäure besteht. Die sich bildenden Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Wasser, und verwandeln sich in wasserfreie Malealsäure. Erhitzt man sie nur so weit, daß die Temperatur zwischen 130 und 160° zu stehen kommt, so verlieren sie noch Wasser, vorausgesetzt, daß dieselbe unmittelbar der Einwirkung des Rückstandes entzogen wird, weil es sonst wieder auf denselben niederfallen könnte, und dann würde sich die Malealsäure in Paramalealsäure verwandeln.

Die Malealsäure bildet geschobene Säulen, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmeckt stark sauer, aber dabei sehr widrig und edelhaft. Bei 135° schmilzt sie und krystallisiert beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Masse, die aus divergirenden Nadeln besteht. Bei 160° kocht sie und sublimiert in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet sie einen weißen sauern Rauch, der stark zum Husten reizt. Sie löst sich in dem doppelten Gewichte Wassers von 10° auf und ist auch im absoluten Alkohol sehr auflöslich.

Eine Auflösung von Malealsäure fällt das Kalkwasser nicht, bildet aber mit essigsaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchsichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Wasser zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert sich ihr Volum allmählig, und nach einiger Zeit findet man sie in glänzende Nadeln verwandelt. Die wasserhaltige Malealsäure enthält:

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder	41,84
4 At. Wasserstoff	25,0		3,41
4 At. Sauerstoff	400,0		54,75
<hr/>			
$C^4H^2O^4H+^2O =$	731,0		100,00

In diesem Zustande würde sie mit der wasserfreien Zitronensäure isomorph seyn; allein man kann ihr das Wasser entziehen und dann gleicht sie der gewöhnlichen Zitronensäure nicht mehr.

Die wasserfreie Malealsäure existirt nicht allein in den Salzen, sondern läßt sich auch durch bloße langsame Destillation darstellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Wasser wegschaffen können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure hierzu anwenden würde. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 57° und kocht bei 276° . Sie ist leichter als die wasserhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und sobald sie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert sie Gas und färbt sich. Sie enthält:

8 At. Kohlenstoff . .	306,08	oder 40,45
2 At. Wasserstoff . .	12,50	2,02
8 At. Sauerstoff . .	300,00	48,53
	<hr/> 618,58	<hr/> 100,0

Malealsäure Salze oder Maleate (Maléates). Diese Salze sind noch wenig untersucht. Im neutralen Zustande enthält die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Base; die meisten sind auflöslich und haben hinsichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernsteinsäuren Salzen.

Malealsäures Kali. Es krystallisirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealsäurer Baryt. Dieses Salz ist ziemlich auflöslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Es erscheint beim Zusammenmischen von Chlorbarium und malealsäurem Kali, anfangs als Niederschlag, löst sich aber wieder auf, und krystallisirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealsäure in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in wenigen Augenblicken sich in krystallinische Blättchen umwandelt. Ueberschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag wieder auf.

Banquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendas. VIII, 119. Lassaigne, ebendas. XI, 93. Pelouze, ebendas. LV, 72. u. Erdmann u. S. f. v. Ch. III, 26.

3111. Diese Säure erhält man durch Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200° . Es entbindet sich ein Liquidum, welches bald krystallisiert und ganz aus Malealsäure besteht. Die sich bildenden Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Wasser, und verwandeln sich in wasserfreie Malealsäure. Erhitzt man sie nur so weit, daß die Temperatur zwischen 130 und 160° zu stehen kommt, so verlieren sie noch Wasser, vorausgesetzt, daß dieselbe unmittelbar der Einwirkung des Rückstandes entzogen wird, weil es sonst wieder auf denselben niederfallen könnte, und dann würde sich die Malealsäure in Paramalealsäure verwandeln.

Die Malealsäure bildet geschobene Säulen, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmeckt stark sauer, aber dabei sehr widrig und edelhaft. Bei 135° schmilzt sie und krystallisiert beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Masse, die aus divergirenden Nadeln besteht. Bei 160° kocht sie und sublimiert in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet sie einen weißen sauern Rauch, der stark zum Husten reizt. Sie löst sich in dem doppelten Gewichte Wassers von 10° auf und ist auch im absoluten Alkohol sehr auflöslich.

Eine Auflösung von Malealsäure fällt das Kaltwasser nicht, bildet aber mit essigsaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchsichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Wasser zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert sich ihr Volumen allmählig, und nach einiger Zeit findet man sie in glänzende Nadeln verwandelt. Die wasserhaltige Malealsäure enthält:

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder	41,84
4 At. Wasserstoff	25,0		3,41
4 At. Sauerstoff	400,0		54,75
<hr/>			
$C^8H^4O^4H+^2O =$	731,0		100,00

In diesem Zustande würde sie mit der wasserfreien Zitronensäure isomorph seyn; allein man kann ihr das Wasser entziehen und dann gleicht sie der gewöhnlichen Zitronensäure nicht mehr.

Die wasserfreie Malealsäure existirt nicht allein in den Salzen, sondern läßt sich auch durch bloße langsame Destillation darstellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Wasser wegschaffen können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure hierzu anwenden würde. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 57° und kocht bei 276° . Sie ist leichter als die wasserhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und sobald sie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert sie Gas und färbt sich. Sie enthält:

8 At. Kohlenstoff	. 306,08	oder 49,45
2 At. Wasserstoff	. . 12,50	2,02
3 At. Sauerstoff	. . 300,00	48,53
	<hr/>	
	618,58	100,0

Malealsäure Salze oder Maleate (Maléates). Diese Salze sind noch wenig untersucht. Im neutralen Zustande enthält die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis; die meisten sind auflöslich und haben hinsichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernsteinsäuren Salzen.

Malealsäures Kali. Es krystallisirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealsäurer Baryt. Dieses Salz ist ziemlich auflöslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Es erscheint beim Zusammenmischen von Chlorbarium und malealsäurem Kali, anfangs als Niederschlag, löst sich aber wieder auf, und krystallisirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealsäure in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in wenigen Augenblicken sich in krystallinische Blättchen umwandelt. Ueberschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag wieder auf.

Malealsaurer Kalk. Er bildet kleine Nadeln, die wenig löslich und an der Luft unveränderlich sind. Eine concentrirte Auflösung von Chlorcalcium trübt jedoch das malealsäure Kali nicht; aus dem Gemenge setzt sich erst nach einigen Tagen malelsaures Kalk ab; hat sich dieses Salz einmal gebildet, so löst es sich nur schwierig wieder auf.

Malelsaures Blei. Es ist wenig löslich. Demselben weiter oben wurde das Verhalten erwähnt, welches dieses Salz zeigt, wenn es durch doppelte Wahlverwandtschaft gebildet wird. Gießt man essigsaures Blei in eine sehr verdünnte Auflösung von Malelsäure, so erhält man nach einigen Minuten einen weißen Niederschlag in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Mit concentrirten Auflösungen und Bleizuckerüberschuß verdickt sich die Flüssigkeit zu einer zitternden Meiserähnlichen Masse, die gerade wie die vorige, sich nach und nach in glimmerähnliche Krystalle umwandelt.

Das krystallisirte malelsäure Blei enthält 15,5 Proz. Krystallwasser nach Pelouze, und besteht aus:

1 Mt. Malelsäure . . .	618,5	26,3
1 Mt. Bleiorpd . . .	1305,0	59,3
6 Mt. Wasser . . .	337,5	14,4
	<hr/>	
	2351,0	100,0

Paramalelsäure. (Acide paramaléique).

Braconnot, Ann. de Ch. et de Ph. VIII, 149. Lassaigne ebendas. XI, 93. Pelouze, Erdmann und Schweig. Seidel J. f. prakt. Ch. III, 26.

3112. Diese Säure erzeugt sich in geringer Menge immer bei der Destillation der Aepfelsäure; die Menge derselben nimmt aber zu, wenn man diese Säure lange in einer Temperatur von ungefähr 150° erhält. Man kann sie auch aus Malelsäure erzeugen, wenn man diese lange in einer Temperatur von 135° erhält oder auch längere Zeit in einer langen engen Röhre kochen läßt, so daß das sich entbindende Wasser unaufhörlich wieder auf die Säure niederfallen muß.

Die Paramalealsäure krystallisirt in breiten farblosen Säulen, welche entweder sechsseitig oder rhomboidal, gestreift und gewöhnlich sehr zart sind. Ihr Schmelzpunkt ist ziemlich hoch und erst in einer Hitze, die 200° noch übersteigt, verflüchtigt sie sich. Zur Auflösung erfordert sie ungefähr 200 Th. Wasser; ihr Geschmack ist rein sauer.

Das paramalealsäure Kali krystallisirt in prismatischen Blättchen und ist leicht löslich; auf gleiche Weise verhält sich das Natron- und Ammonialsalz.

Der paramalealsäure Kalk, Baryt und Strontian sind unlöslich und die Paramalealsäure fällt die wässrigen Auflösungen dieser Basen nicht.

Das paramalealsäure Eisen ist dagegen unlöslich, und stellt sich ähnlich dem bernsteinsäuren Eisen, als ein chamoisgelber Niederschlag dar.

Das paramalealsäure Kupfer ist ebenfalls ein unlöslicher Niederschlag von schöner grüner Farbe.

Das paramalealsäure Blei wird durch doppelte Verwandtschaft erhalten, oder auch indem man eine Auflösung der Paramalealsäure in ein aufgelöstes Bleisalz gießt. Diese Säure bildet in essigsäurem Blei, bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag, der nicht, wie das malealsäure Blei, krystallisirt. In der Wärme löst sich dieser Niederschlag auf, und krystallisirt beim Erkalten ganz verworren.

Das paramalealsäure Blei ist nicht nur ebenso zusammengesetzt, wie das malealsäure Blei, sondern enthält auch dieselbe Menge Krystallwasser.

Die Paramalealsäure fällt das salpetersäure Silber und bildet ein Salz, welches hinsichtlich seiner Unlöslichkeit besonders merkwürdig ist. Ein Theil Säure in 200,000 Th. Wasser aufgelöst, trübt das Silbernitrat noch sehr merklich. Der Niederschlag löst sich vollkommen in Salpetersäure auf. Noch empfindlicher als die Säure, reagiren die löslichen paramalealsäure Salze auf die Silbersalze.

Die krystallisirte Paramalealsäure enthält Wasser und wird durch die Formel $C^3H^2O^5, H^2O$ repräsentirt. Die wäs-

ferfreie Säure, wie sie in dem Salze existirt, besteht aus $C^8H^2O^3$. In beiden Fällen also hat sie ganz dieselbe Mischung wie die Malealsäure.

Mekonsäure.

Synon. Mohnsäure, Opiumsäure. **Lat.** *Acidum meconicum s. papavericum*. **Franz.** *Acide méconique*.

Sertürner, Gilbert Ann. LV, 72. LVII, 183. LXIV, 65. Seguin, Ann. de Ch. XCII, 228. Éboulant, Gilb. Ann. LVI, 349. Robiquet, Schweigg. LXVII, 382. u. Erdmann ic. J. f. p. Eb. I, 279. Vogel, Schweig. J. XX, 196. Robinet, Journ. de Pharm. XI, 370. John, Berl. Jahrb. 1819. 156. Petit, Journ. de Pharm. XIII, 170. N. Sare ebendas. XIV, 65. Liebig, Erdmann J. f. p. Eb I, 279. Merf, Buchner Rep. XXXII, 87. Ure, Schweig. J. LIX, 234.

3113. Die Mekonsäure findet sich im Opium, und wurde zuerst 1804 von Seguin erwähnt. Sertürner entdeckte sie 1816 und gab ihr den Namen, den sie jetzt hat. Lange wurde sie mit zwei Säuren verwechselt, welche aus ihr entstehen, wenn sie entweder durch kochendes Wasser oder durch trockne Destillation zersetzt wird. Nach Liebig besteht sie aus

C ¹¹	.	.	535,06	42,46
H ⁴	.	.	25,00	1,98
O ⁷	.	.	700,00	55,56
			<hr/>	
			1260,06	100,00

Die krystallisirte Säure verändert sich an der Luft nicht. Bis 100 oder 120° erhitzt, verliert sie 21,5 Proz. und zwar nicht bloß Wasser, sondern auch Kohlensäure, indem sie zum Theil zersetzt wird. Die Säure wird allmählig weiß und trübe. Diese Veränderung findet sehr schnell statt, wenn man bis 100 oder 120° erhitzt, indem sich dann sehr rasch Wasserdämpfe entwickeln, unter deren Einwirkung sie theilweise zersetzt wird. Sobald sie alles Wasser abgegeben hat, was sie verlieren kann, so hört auch die Zersetzung auf. Diese Wirkung tritt jedoch wieder ein, wenn man sie mit einer neuen Menge Wassers zusammenbringt. Wenn die Mekon-

Säure unter der Mitwirkung des Wassers eine Veränderung erleidet, indem sie Kohlensäure verliert, so wird sie Metamelonsäure. Beim Trocknen der Melonsäure wird nur wenig von dieser neuen Säure gebildet. Die getrocknete und wieder im Wasser aufgelöste Melonsäure krystallisiert fast gänzlich und bildet durchsichtige Krystalle von der früheren Form.

Die getrocknete Melonsäure wird durch noch höhere Steigerung der Temperatur fast ganz zerstört. Es destilliert anfangs eine besondere Säure über, die man Brenzmelonsäure genannt hat. Sie wird stets von etwas Wasser und Essigsäure begleitet, und ist zuerst sehr wenig gefärbt. Es destilliert hierauf ein Oel, welches erstarrt; dabei entbindet sich etwas Kohlensäure und sehr wenig brennbares Gas. Gegen Ende der Operation sublimiren sich oben an der Retorte einige weiße Krystalle einer eigenthümlichen zweiten Säure, welche wenig schmelzbar und schwierig auflöslich ist, und deren Eigenschaften bis jetzt auch nicht näher untersucht worden sind. Diese Krystalle verschwinden, wenn die Hitze im Destillapparat zunimmt.

Die Melonsäure löst sich leicht im Wasser auf, und besonders im heißen, von welchem 4 Theile zu 1 Theil Säure erforderlich sind. Wird die erhaltene Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhalten, so wird sie allmählig gelb und zuletzt dunkelbraun. Es entbindet sich dabei Kohlensäure, und die Melonsäure verwandelt sich in Metamelonsäure, auf welche das Wasser nicht mehr zerstörend einwirkt. Diese Umwandlung kann schon im Wasserbad vor sich gehen, wenn die Melonsäure mehrere Tage lang in dieser Temperatur erhalten wird. Die neue Säure fällt beim Erkalten zu Boden. Leichter noch findet deren Bildung statt, wenn man ein mohnsaures Salz mit einer Säure kocht, die es zersetzen, und seiner Basis sich bemächtigen kann.

Die melonsauren Krystalle sind weiße, durchsichtige glimmerartige Schüppchen. In der Kälte oder selbst in mäßiger Wärme, wird sie weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure verändert. Nicht sehr verdünnte Salpetersäure zerstört sie und erzeugt Sauerleesäure daraus.

Um sie aus Opium darzustellen, behandelt man nach Gregory die, Behufs der Morphinbereitung, mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhaltene Opiuminfusion mit so viel Chlorcalcium, als zur Fällung der Schwefelsäure und Mohnsäure nöthig ist, wobei dann beide Säuren als Kalksalze niederfallen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser und dann mit kochendem Weingeist. 10 Theile desselben werden hierauf mit 100 Theilen Wasser zerrührt und bis auf ungefähr 90° erhitzt. Man gießt dann unter beständigem Umrühren so viel reine Salzsäure, als zur Auflösung des mekonsauren Kalks erforderlich ist, der den größten Theil des Niederschlags bildet. Es bleibt schwefelsaurer Kalk zurück. Die Flüssigkeit wird nun sogleich auf ein zuvor mit Salzsäure ausgewaschenes Filter gegeben, und setzt dann beim Erkalten eine Menge kleiner glänzenden Krystalle von doppelmekonsaurem Kalk ab. Man preßt diese zwischen Leinwand aus, löst sie warm wieder auf, und fügt noch 5 Theile Salzsäure hinzu. Man erhitzt sie noch einige Augenblicke, läßt aber die Temperatur nicht auf 100° steigen. Hierauf läßt man sie erkalten, wobei sich dann krystallisirte Mekonsäure abscheidet. Zuweilen ist diese mit leichterem und selbst noch weißerem doppelmekonsaurem Kalk gemengt; in diesem Falle muß man die Behandlung mit Salzsäure wiederholen, oder die Krystalle des Kalksalzes durch Schlämmen absondern.

Zur Reinigung der Mohnsäure von dem beigemischten Farbstoff rath Robiquet, sie fein zu reiben, durch eine verdünnte Aetzalkiauflösung zu sättigen, mit Hülfe der Wärme das Salz in etwas Wasser aufzulösen, dann erkalten zu lassen, und das sich bildende Magma auszudrücken. Man löst hierauf das Salz wieder auf, um es aufs Neue krystallisiren zu lassen, und zersezt es dann durch Salzsäure gerade wie den mekonsauren Kalk.

Die übrigen Methoden zur Bereitung des Morphins eignen sich nicht so gut zur Gewinnung der Mekonsäure; übrigens kann man dieselbe immer noch durch Behandlung der Rückstände nebenbei gewinnen.

Läßt man eine Opiuminfusion mit Magnesia kochen, so bildet die Mekonsäure mit dieser Basis ein unlösliches Dopp-

pelsalz. Gießt man Ammoniak in die Opiuminfusion, so entsteht Doppelsalz von mohnsaurem Kalk und Ammoniak, welches größtentheils niederfällt, während zugleich aber auch ein Theil aufgelöst bleibt.

Die Mekonsäure ist als ein wirksames Mittel gegen den Bandwurm empfohlen worden.

5114. **Mekonsaure Salze oder Mekonate** (Meconates). Noch sind unsere Kenntnisse über diese Salze sehr mangelhaft wegen der verschiedenen Säuren, die man bisher für eine einzige hielt. Diese Salze sind entweder neutral, sauer oder basisch. Die sauren Mekonate sind sehr fest an die Basen gebunden, so daß selbst sehr starke Säuren, sie ihnen nur schwierig entreißen können.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Mekonsäure oder der mekonsauren Salze besteht darin, mit dem Eisensalz ein schönes dunkelroth gefärbtes Salz zu bilden. Durch schwefelichte Säure oder Zinnorydul wird diese Farbe wieder zerstört; durch Luft aber und durch Salpetersäure wird sie wieder hergestellt.

Das mekonsaure Kalk und Natron verlieren durch einen Säureüberschuß ihre Löslichkeit; die Mekonate von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioryd etc. sind entweder wenig oder gar nicht im Wasser löslich, wenn sie neutral sind, werden aber durch einen Ueberschuß von Säure ziemlich auflöslich. Im Allgemeinen sind die mekonsauren Salze im Alkohol unlöslich, und man kann das mekonsaure Natron darstellen, indem man eine weingeistige Opiumauflösung durch in Weingeist aufgelöstes essigsaures Natron fällt. Man erhält es auch, wenn man mohnsauren Baryt mit aufgelöstem schwefelsaurem Natron digerirt.

Mekonsaures Blei. Es ist wasserfrei und fast ganz im Wasser unauflöslich. Der Schwefelwasserstoff zersetzt das im Wasser aufgeschlämmte mohnsaure Blei und macht die Säure frei.

Mekonsaures Silber. Gießt man in eine Auflösung von Mekonsäure salpetersaures Silber und fügt noch etwas mehr Salpetersäure hinzu, als zur Auflösung des Nie-

Gerbsäure.

C ¹⁰	. . .	765,2	54,07
H ¹	. . .	50,0	3,53
O ⁴	. . .	600,0	42,40
		1415,2	100,00

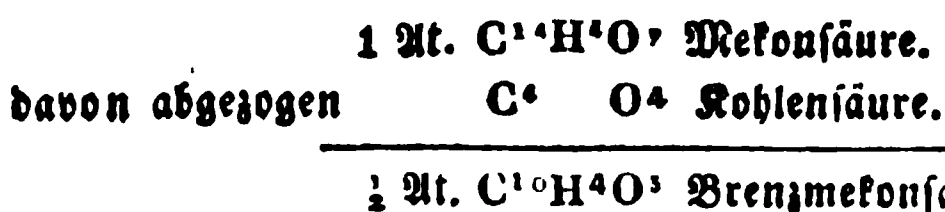
Die wasserfreie Säure würde dagegen bestehen aus :

C ¹⁰	. . .	765,2	58,7
H ¹	. . .	37,5	2,9
O ³	. . .	500,0	38,4
		1302,7	100,0

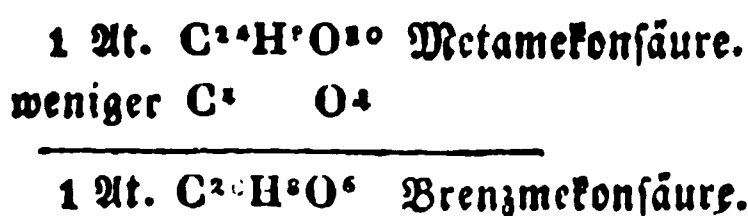
Diese Säure bildet mit Bleiorpd ein unlösliches, wasserfreies Neutralsalz, welches enthält :

1 At. Brenzmekonsäure	. . .	1302,7	48,3
1 At. Bleiorpd	. . .	1395,0	51,7
		2697,7	100,0

Die Bildung der Brenzmohnsäure geschieht ganz nach den früher in dieser Hinsicht schon erwähnten Gesetzen und läßt sich durch folgende Formeln am besten ausdrücken :



Will man ferner die Brenzmekonsäure von der Metamekonsäure ableiten, so verhält es sich auf gleiche Weise, denn man hat dann



Zum Schlusse bemerken wir noch, daß die wasserhaltige Brenzmohnsäure isomerisch mit der trocknen Brenzzitronensäure und mit der wasserhaltigen Brenzschleimsäure zu seyn scheint.

Gerbsäure.

Synon. Gerbstoff. Tannin. Lat. Acidum tannicum; Principium adstringens. Acide tannique, Tannin.

Deputy, Journal de Phys. XLII, 401. Seguin, Ann de Ch. XX, 15. Proust, Scherer J. II 252; X, 91. Bartoldi, ebend. VIII, 294. Karsten VII, 472. Bauquelin, Ann. de Ch. XLVI, 321. Trommsdorff, Gehlen allg. J. f. Ch. u. Ph. III, 111. Davy, ebendas. IV, 343. Buttig, ebendas. VI, 194. Dörffart, Berthollet, Proust, Fernandez und Bouillon Lagrange, ebendas. VI, 220. Cadet, n. J. d. Pharm. II, 1, 480. Schröder, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. VIII, 569. Gertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius, Scherer Ann. I, 421. Poggend. Ann. X, 257. Schweigg. J. LXII, 365. und dessen Lehrbuch III, 566. Giese, Scherer Ann. I, 459. A. Vogel, Taschenb. f. Scheidel. 1820. 74. E. G. Smelin, ebend. 1820, 100. Pelletier und Caventou Ann. de Ch. et de Ph. XV, 337. Meißner, Berl. Jahrb. d. Ph. XXIX, 2, 61 u. 91. Pfaff, Schweigg. J. LII, 324. Geiger, Magaz. d. Pharm. XXV, 104. Löper, Trommsd. n. J. d. Pharm. V, 1, 339. Dümeril, Rastner Arch. XVI, 198. Nees v. Esenbeck, Brandes Arch. XXXI, 129. Buchner, dessen Rep. XXXIV, 393. und Restler, ebend. XLII, 381. Holger, Geigers Mag. XXXI, 41. Buchner, neueste Entd. über den Gerbstoff. Frankf. 1833. Liebig und Pelouze, Edm. Schw. Seidel J. f. p. Ch. II, 301 u. ff. Henry, ebend. III, 1. Paven, ebend. III, 6.

3117. Gerbsäure oder Gerbstoff wird eine Substanz genannt, welche in der Fohgerberei eine Hauptrolle spielt; es verbindet sich dieselbe mit der thierischen Haut und schützt sie so gegen Fäulniß. Der Gerbstoff verbindet sich ferner mit dem Eisenoxyd und liefert eine schwarze Farbe, welche die Basis der Linte ist, und zum Schwarzfärben angewendet wird. Die gerbstoffhaltigen Substanzen wurden von außergezeichneten Chemikern vielfältig untersucht, ohne daß man jedoch im Stande gewesen wäre, so reinen Gerbstoff daraus abzuscheiden, daß derselbe in krystallinischer Form sich dargestellt hätte.

Eine charakteristische Eigenschaft des Gerbstoffs ist die Fähigkeit, die Gallerte oder den Leim aus Auflösungen zu fällen, und damit eine unauflöbliche Verbindung zu bilden. Da dieser Niederschlag aber fremdartige Körper mit niederreißen und die Gallerte offenbar durch verschiedene Stoffe

gefällt werden kann, so charakterisirt diese Eigenschaft den reinen Gerbestoff nicht hinreichend.

Die Abscheidung der Gerbsäure ist sehr schwierig und zwar, weil sie nicht krystallisirt und sich überdieß leicht mit basischen und mit sauren Verbindungen vereinigt. Diese Schwierigkeit erklärt zur Genüge, warum man mehrere Varietäten von Gerbstoff als eigenthümliche Substanzen aufgezählt hat, obschon es höchst wahrscheinlich ist, daß sie einem einzigen Stoffe die sie charakterisirenden Eigenschaften verdanken.

Da man früher alle diejenigen Substanzen Gerbstoffe nannte, welche die Gallerte fällten, und mit Eisenorydsalzen einen grünen oder schwarzen Niederschlag gaben, so stellte man die natürlichen, in den Pflanzen vorkommenden Gerbstoffe in zwei Abtheilungen. Die eine Gerbstoffvarietät fäلت die Eisenorydsalze blauschwarz oder purpurfarbig, während die andere grüne Niederschläge damit giebt. In die erste Abtheilung gehört der in der Eichenrinde und in den Galläpfeln vorkommende Gerbstoff; zur zweiten gehört der in der Chinarinde, Katechu, dem Summi Kino und der Fichten- und Tannenzrinde befindliche Gerbstoff. Der auf die Farbe des gerbsauren Eisenorydes sich gründende Unterschied genügt nicht, denn derselbe Gerbstoff kann die Eisenorydsalze bei Einwirkung von Alkalien grün, und bei Säureeinfluß blau oder violett fällen.

Außer den in den Pflanzen vorkommenden Gerbstoffvarietäten giebt es auch kohlenähnliche Substanzen, welche Hatchett zuerst beobachtet hat, und die nachher von Chevreul näher untersucht worden sind; man erhält dieselben, indem man gewisse organ. Produkte mit Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt, die dann die Auflösungen von Thierleim ebenfalls fällen. Man nennt sie künstliche Gerbstoffe. Nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse in der organischen Chemie dürfen diese jedoch nicht zu den natürlich vorkommenden Gerbstoffen gestellt werden.

Der Gerbstoff findet sich in vielen Pflanzen und in verschiedenen Pflanzentheilen, hauptsächlich aber immer in den Rinden der Bäume. Nach Davy findet man in 100

Theilen der folgenden Stoffe die hier bezeichneten Quantitäten Extract oder Gerbstoff.

	Extract.	Gerbstoff.
Galläpfel	37,5	27,4
Eichenrinde	12,7	6,3
Roskastanienrinde	11,0	4,3
Ulmenrinde	—	2,7
Weidenrinde	—	2,2
Innere Rinde von alten Eichen	22,5	15,0
— — — jungen Eichen	23,1	16,0
— — — der Roskastanie	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4,0
Sicilianischer Sumach	34,3	16,2
Malaga Sumach	32,5	10,4
Souchongthee	32,5	10,0
Grüner Thee	—	8,5
Bombay Katchu	—	54,3
Bengalische Katchu	—	48,1

3118. Da die Gerbsäure bisher noch nicht absolut rein dargestellt worden ist, so führen wir hier die verschiedenen bisher bekannten Bereitungsmethoden an. Vielleicht führen sie endlich auf einen Weg, auf dem sich ein besseres Resultat erzielen läßt. Die reinste Gerbsäure, die man bisher bereiten konnte, erhält man auf folgende Weise:

Man filtrirt durch grobe Leinwand eine heiße concentrirte Galläpfelinfusion und drückt die Masse zugleich aus. Die durchgehende Flüssigkeit ist trübe und kann durch Filtriren nicht geklärt werden.

Man fügt nun etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, und rührt das Gemisch wohl um. Es bildet sich ein leichter Niederschlag, welcher die Substanzen, die die Flüssigkeit trübten, mit sich niederreißt, so daß diese durch Filtriren jetzt leicht geklärt werden kann. Man gießt nun vorsichtig etwas aufgelöstes kohlensaures Kali hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Dieser Niederschlag ist gerbsaures Kali; er wird auf einem Filter gesammelt und mit ganz kaltem Wasser ausgewaschen. Hierauf löst man ihn in verdünnter kochender Essigsäure auf und beim Erkalten der Flüssigkeit fällt nun

ein brauner Niederschlag zu Boden, welcher Essigsäure enthält. Die filtrirte Auflösung wird dann mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und so lange er noch feucht ist, mit Wasser zerrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im luftleeren Raum über einem Gefäß mit kohlensaurem Kali abgedampft. Der Gerbstoff bleibt als hellgelben, durchsichtigen gummiähnlichen Schuppen auf dem Gefäße zurück. Er ist noch mit etwas Gallussäure und einer braunen Substanz verunreinigt. Behandelt man ihn jetzt, nachdem er zu Pulver zerrieben worden, nach und nach mit kleinen Mengen Aether, so löst sich die Gallussäure auf. Wird der Rückstand sodann mit der erforderlichen Menge Schwefeläther in Berührung gebracht, so löst er sich fast gänzlich auf und hinterläßt nur eine unlösliche Verbindung von Gerbstoff und einer braunen Substanz. Die farblose Auflösung enthält nun bloß Gerbsäure.

Man kann auch den Gerbstoff aus den Galläpfeln auf folgende Weise ausscheiden. Man bereitet zuerst eine Galläpfelinfusion, filtrirt sie und gießt Ammoniak hinzu, bis sie nur noch schwach sauer reagirt; hierauf versetzt man sie mit aufgelöstem Chlorbarium, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt nun die Flüssigkeit, in welcher sich gallussaurer Baryt gebildet hat, in einem vollen und verkorktem Glase sich ruhig klären, trennt dann den Niederschlag durch Filtriren und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. An der Luft wird er etwas grau. Die Essigsäure aber, welche den gerbsauren Baryt auflöst, läßt diese grünlich-graue Substanz, welche sich auf Kosten einer kleinen Menge durch die Einwirkung der Luft zerstörten Gerbsäure gebildet hat, unauflöst zurück. Die Auflösung wird nun mit basisch essigsaurem Blei versetzt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

- Will man den Gerbstoff aus der Chinarinde ausscheiden, so digerirt man die zerstoßene Rinde mit angesäuertem Wasser. Die Säure verbindet sich mit den Pflanzenbasen der China und das freiwerdende Tannin löst sich auf. Versetzt man nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali oder Magnes

hydrat, so erhält man einen Niederschlag von gerbsaurem Kali oder Magnesia. Dieser wird nun ausgewaschen, und Essigsäure zugegeben, welche eine rothe Substanz ungelöst zurückläßt; die Auflösung wird hierauf filtrirt, und mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch ein Niederschlag von gerbsaurem Blei entsteht, der wiederum durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, um die Gerbsäure frei zu machen. Die filtrirte Auflösung des Gerbstoffs wird bei abgehaltener Luft abgedampft, und bleibt nun mit etwas Farbstoff vermengt, zurück, von dem man es durch Wiederauflösen in etwas Wasser trennt.

Auch aus der Katchu läßt sich der Gerbstoff gewinnen, wenn man ihn aus der wäßrigen Auflösung dieses Extractes durch eine hinreichende Menge concentrirte Schwefelsäure fällt, mit welcher er sich verbindet. Man wäscht diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, löst sie dann in Wasser auf, und sättigt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei.

Will man den Gerbstoff aus dem Gummi Kino scheiden, so fällt man ihn aus der wäßrigen Auflösung mit Schwefelsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und in kochendem wieder aufgelöst; die wieder erkaltete Flüssigkeit wird durch Barytwasser gesättigt, von dem man allmählig so viel zugiebt, bis die filtrirte Auflösung nicht mehr durch saures Chlorbarium getrübt wird. Man dampft dann bloß die Flüssigkeit noch unter dem Recipienten der Luftpumpe ab.

Die innere Fichten- und Tannenrinde liefert eine Infusion, welche frisch bereitet mit den Eisenorydulsalzen einen schwarzblauen Niederschlag und eine dunkelgrüne Flüssigkeit geben. Mit essigsaurem Blei dagegen giebt diese Infusion einen Niederschlag von gerbsaurem Blei, dessen Säure die Eisenorydsalze grün färbt.

Wir glaubten, diese verschiedenen, von Berzelius angegebenen oder abgeänderten Verfahrensarten hier mittheilen zu müssen, weil man bei der Analyse nützliche Anwendung davon machen kann. Handelt es sich aber bloß um

die Bereitung des Gerbstoffs, so muß man das Verfahren von Pelouze anwenden, welches Laubert vor einigen Jahren zuerst flüchtig angedeutet hatte. Es beruht dasselbe auf der unmittelbaren Behandlung der Galläpfel mit Schwefeläther.

Laubert brachte z. B. zwei Unzen Galläpfelinfusion in vier Unzen Aether und ließ sie 24 Stunden darin. Das filtrirte und zur Trockne abgedampfte Produkt gab Gerbstoff, der noch etwas Gallussäure enthielt.

Behandelte er dieselben Galläpfel wiederholt durch Aether, so erhielt er noch reinern Gerbstoff.

3119. Pelouze wendet den bei Bereitung des Amygdalins gebrauchten Apparat von Robiquet und Boutron an. Es besteht aus einem langen und engen Vorstoß, der auf einer gewöhnlichen Wasserflasche aufgesetzt ist, und sich an seinem obern Ende in einen Pfropf von Krystallglas endigt.

Man bringt zuerst einen Baumwollendocht in die Röhrenmündung des Vorstoßes und darauf fein pulverisirte Galläpfel. Dieses Pulver wird gelinde zusammengedrückt, und wenn es den Vorstoß ungefähr zur Hälfte erfüllt, so gießt man diesen nun mit käuflichen Schwefeläther voll, verschließt dann den Apparat leicht mit dem Stöpsel und läßt ihn ruhig stehen.

Den andern Tag findet man in der Flasche zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten; die eine sehr leichte und dünnflüssige Schicht schwimmt oben, während die andere viel dickere, syrupartige gelbe Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes sich befindet. Man zieht das Pulver noch weiter aus, so lange man bemerkt, daß das Volum der untern Flüssigkeitsschicht noch etwas zunimmt. Hierauf gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichter, dessen untere Oeffnung man mit dem Finger fest zuhält. Nach einigen Minuten, wenn beide Flüssigkeiten sich wieder in zwei verschiedene Schichten getrennt haben, läßt man die schwerere in eine Schale fallen, setzt die andere zur Destillation bei Seite, von der dann der Aether, woraus sie hauptsächlich besteht, wieder abgezogen

gen wird. Man wäscht die dicke Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit reinem Schwefeläther aus, und trocknet sie dann auf einem Ofen, oder unter dem Recipienten der Luftpumpe. Es entbinden sich viel Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf; die Masse vermehrt ihr Volum beträchtlich, und hinterläßt einen schwammigen, nicht krystallinischen, stark glänzenden Rückstand, der zuweilen farblos, oft aber auch blaßgelb ist. Dieser Rückstand ist der reinste Gerbstoff, den man bis jetzt darstellen konnte; er schmeckt außerordentlich zusammenziehend, aber durchaus nicht mehr bitter.

Die auf dem syrupartigen Gerbstoff schwimmende Flüssigkeit wurde bisher nur sehr wenig untersucht; sie besteht hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Gerbstoff, enthält aber außerdem noch einige nicht näher bestimmte Substanzen.

Aus 100 Theilen Galläpfel erhält man durch das oben beschriebene Verfahren 35 bis 40 Th. Gerbstoff. Bei den übrigen Verfahrunsarten können die verschiedenen zur Ausscheidung angewandten Stoffe ihn mehr oder weniger modificiren, denn der Gerbstoff ist unter allen organischen Substanzen am wenigsten beständig. Schon die Luft verändert ihn während der länger andauernden Behandlung, die oft bei seiner Darstellung unvermeidlich ist. Außerdem kommt der Gerbstoff in den Pflanzen gewöhnlich mit Farbstoffen verbunden vor, welche nur sehr schwierig oder oft selbst durchaus gar nicht vollständig mehr von ihm zu scheiden sind, sobald er einmal aufgelöst worden ist. Das von Pelouze angegebene Verfahren vermeidet diese Uebelstände ganz, denn er wendet weder Säuren noch Alkalien an, und operirt auch auch nicht einmal mit Galläpfelinfusion.

Wendet man statt des wäßrigen Aethers wasserfreien Aether und ausgetrocknete Galläpfel an, so erhält man keinen Gerbstoff. Wenn man dagegen trocknen Gerbstoff mit Aether schüttelt, der über Chlorcalcium destillirt worden, so löst sich eine geringe Menge davon auf und das Uebrige fällt als Pulver zu Boden. Mit wasserhaltigem Aether erhält man nach einigen Augenblicken eine sehr dicke Flüssig-

keit, welche der ganz ähnlich ist, die sich als untere Schicht in der Flasche bei Bereitung des Gerbstoffs bildet.

Der Gerbestoff löst sich also unter allen Substanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichtesten in Wasser auf, und besitzt die größte Verwandtschaft zu dieser Flüssigkeit. Bringt man fein pulverisirte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so bemächtigt sich der Gerbestoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorstoß durch die obere Aetherschicht auf den Boden der Flasche sich hinunter senkt. Die Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückstand von den Galläpfeln durch destillirtes Wasser behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbstoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbestoff ist farblos, schmeckt äußerst stark abstringirend, riecht nicht, und wird vom Wasser in Menge aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmus, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze sind. Die Eisenorydulsalze trüben die Gerbestoffauflösung nicht, dagegen werden die Eisenorydsalze sehr stark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether lösen den Gerbestoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Wasser, und nehmen um so weniger davon auf, als sie sich dem wasserfreien Zustande nähern. Noch hat man den Gerbestoff nicht im krystallisirten Zustand darstellen können, obschon man zu dem Ende eine Menge Auflösungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückstandes.

Eine concentrirte Gerbestoffauflösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure sehr stark gefällt; dagegen geben Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure keinen Niederschlag damit; eben so fällt ihn schwefelsaures Gas nicht.

Salpetersäure mit Gerbestoff erhitzt, zersetzt ihn schnell, liefert viel rothe Dämpfe und krystallisirte Sauerfleesäure.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narlotin und Morphin bilden mit der Gerbstoffauflösung weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, die sich aber in Essigsäure leicht auflösen.

Die Galläpfelinfusion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinsalze nicht mehr; frisch bereitet aber fällt sie, wie der Gerbstoff, selbst die ganz reinen Morphinsalze.

Es rührt dieß wahrscheinlich von der Gegenwart der Gallussäure her, welche sich nach und nach in der Infusion bildet. Eine kalte Auflösung dieser letzten Säure löst wirklich auch den in den Morphinsalzen, entweder durch Gerbstoff oder selbst durch Galläpfelinfusion erzeugten Niederschlag wieder auf.

Gießt man Gerbstoff in eine starke Keimauflösung, so erhält man einen weißen, trüben Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Herrscht dagegen der Gerbstoff vor, so vereinigt sich der Niederschlag, statt aufgelöst zu werden, beim Erwärmen zu einer grauen sehr elastischen membranähnlichen Masse.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbstoff und Keim bestehenden Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel sey, sich von der Reinheit des Gerbstoffs und der Abwesenheit oder Gegenwart Gallussäure in diesem nähern Bestandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verschaffen; allein diese Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Wasser, doch in vielen Reagentien, welche sie in Auflösung halten kann, ist nicht hinreichend, wie wir sehen werden. Pelouze bediente sich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin besteht, den Gerbstoff, der geprüft werden soll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, so wie sie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berührung zu lassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüssigkeit. Ist der Gerbstoff rein, so wird er von der Haut gänzlich absorbirt, und das rückständige Wasser färbt die Eisensalze nicht mehr; es ist ganz geschmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückstand. Enthielte der Gerbstoff die geringste Spur von Gallussäure, so färbt die Flüssigkeit die Eisensalze noch merklich blau.

Der reine Gerbstoff so wie die Galläpfelinfusion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzaufösungen, welche man durch dieses Reagens prüfen will, dürfen nicht sauer seyn, denn ein Säureüberschuß würde die Bildung des Niederschlags entweder verhindern, oder seine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisen- und Titansalzen so charakteristisch sind, daß man sie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralsäure, so erhält man den Niederschlag viel schwieriger, als wenn ein essigsaures oder überhaupt ein Salz mit einer organischen Säure angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Gerbstoffs oder der Galläpfelinfusion als Reagens ziemlich beschränkt. Unter günstigen Umständen ist die Farbe der mit diesen Reagentien erzeugten Niederschläge wie folgt:

Farben der Niederschläge, welche durch Gallusaufguß in folgenden Salzaufösungen gebildet werden.

Manganoxydsalze	Feinen Niederschlag
Eisenoxyd	desgleichen
Eisenoxyd	schwarzblau
Zinn	gelblich
Zink	Feinen Niederschlag
Cadmium	desgl.
Nickel	gelblichgrün
Kobalt	gelblichweiß
Cererinm	gelblich
Kupferoxyd	grau
Titanoxyd	blutroth
Telluroxyd	isabellgelb
Antimonoxyd	weiß
Chromoxyd	braun
Tantal	orange
Molybdän	braun
Blei	weiß
Uran	braunroth
Bismuth	orange
Silber	schmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Ist die Gerbsäure durch eine Basis gesättigt, so muß eine Säure zugesetzt werden, wenn sie die Gallerte fällen soll.

Gerbsaures Kali. Der reine Gerbstoff bildet mit Kali eine in Wasser wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeist kaum löslich ist. Mischt man wenig verdünnte Auflösung von Gerbstoff mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Kali, so erhält man Niederschläge. Dieses Salz erscheint im hydratischen Zustand als gallertartige weiße Masse. Trocken sieht es erdig aus; es schmeckt rein abstringirend, und reagirt nicht alkalisch auf Pflanzenfarben. Es existirt auch ein basisches Salz mit Alkaliüberschuß, aber kein saures.

Der Gerbstoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches sich noch schneller als der freie Gerbstoff zersetzt, indem es Sauerstoff anzieht und sich roth färbt.

Der aus Katchu oder Gummi Kino dargestellte Gerbstoff wird durch kohlensaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbsaures Natron. Dieses Salz ist im neutralen Zustand löslicher als das Kalisalz, und das basische Salz ist noch löslicher als das neutrale. Das basische Natrontannat reagirt schwach alkalisch, und liefert bei freiwilliger Verdunstung gelbe krystallinische Blättchen.

Gerbsaurer Baryt. Das neutrale Salz ist im Wasser ziemlich wenig löslich, und zwar besonders im kalten. Leichter löst es sich in Essigsäure oder in überschüssiger Gerbsäure auf. Der Strontian verhält sich gegen die Gerbsäure wie der Baryt.

Gerbsaurer Kali. Das basische Salz ist unlöslich; das Neutralsalz löst sich dagegen in viel Wasser auf, und selbst in schwachem Weingeist.

Gerbsaures Blei. Man erhält es rein, indem man salpetersaures oder essigsaures Blei in eine Gerbstoffauflösung gießt, welche im Ueberschuß vorhanden seyn muß.

Betrachtet man den sich bildenden weißen Niederschlag als ein Neutralsalz, was sehr wahrscheinlich ist, so führt dessen Analyse zu der oben bereits für die Zusammensetzung des Gerbstoffs angenommenen Formel; dieses Bleisalz besteht aus $\text{PbO}, \text{C}_{36}\text{H}_{10}\text{O}_{12}$.

Gerbsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes wird durch $\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_{36}\text{H}_{10}\text{O}_{12})_3$ ausgedrückt. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, daß der Gerbstoff sich verhält wie die bestimmt charakterisirten Säuren, sich gleich ihnen mit verschiedenen Oxyden verbindet, und denselben Sättigungsgesetzen unterworfen ist.

Das saure gerbsaure Eisen bildet eigentlich die Basis der Dinte; denn außer, daß nur sehr wenig Gallussäure in frischbereiteten Galläpfelinfusionen ist, so zersetzt sich auch das gallussaure Eisen beim Kochen schnell.

Gerbsaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinsteins erhaltene Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd ist ein weißer gallertartiger Niederschlag, der äußerst unlöslich ist. Er ist ganz ähnlich wie das gerbsaure Eisen zusammengesetzt und seine Formel ist $\text{Sb}_2\text{O}_3 (\text{C}_{36}\text{H}_{10}\text{O}_{12})_3$.

Gallussäure.

Scheele opusc. II, 224. Deveur, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, dessen neuere Gegenst. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, dessen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und dessen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Wuttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffsch, Berthollet, Pronß, Hernandez und Bouillon-Lagrange ebendas. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Gertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Gunze, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Uvequin, ebendas. 1831. Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martins, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel, J. II, 309. Liebig, ebendas. II, 321.

3123. Die Gallussäure kommt fast stets in Begleitung mit dem Gerbstoff in den meisten Rinden und adstringirenden Extracten, besonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer diese Behauptung aufgestellt hatte, so ist man jetzt doch gewiß, daß diese Pflanzensubstanzen ursprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus gestoßenen Galläpfeln oder aus deren Infusion, wenn man den darin enthaltenen Gerbstoff, durch die langsame Einwirkung der Luft und des Wassers verändert. Auf diese Weise kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes krystallisirte Gallussäure gewinnen.

Um die Gallussäure leicht zu bereiten, stellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20 — 25° und hält dasselb immer feucht. Das Pulver bläht sich auf und überzieht sich mit Schimmel. Die Flüssigkeit wird dann ausgepreßt; sie enthält viel braunen Farbstoff und dagegen nur wenig Gallussäure aufgelöst. Letztere erhält man, indem man den Rückstand mit Wasser auskocht, wobei sich die Säure auflöst. Die krystallisirte Gallussäure, welche man aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thierischer Kohle gereinigt zu werden, indem man sie in der 5 — 6fachen Menge Wassers auflöst, und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Thierkohle zusetzt; es schießt beim Erkalten aus der Auflösung die Gallussäure in farblosen Krystallen an. Nach Pelouze besteht dieselbe aus:

14 At. Kohlenstoff . .	535,64	oder 49,89	} 100
6 At. Wasserstoff . .	37,50	3,49	
5 At. Sauerstoff . .	500,00	46,62	
<hr/>			
1 At. trockne Gallussäure	1073,14	90,55	} 100
2 At. Wasser . . .	112,50	9,45	
<hr/>			
1 At. Krystall. Säure . .	1185,64		

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darstellung. Ueberläßt man eine sehr verdünnte wässrige Auflösung von Gerbstoff der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so verliert sie ihre Durchsichtigkeit und läßt einen blaß-

zeit, welche der ganz ähnlich ist, die sich als untere Schicht in der Flasche bei Bereitung des Gerbstoffs bildet.

Der Gerbstoff löst sich also unter allen Substanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichtesten in Wasser auf, und besitzt die größte Verwandtschaft zu dieser Flüssigkeit. Bringt man fein pulverisirte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorstoß durch die obere Aetherschicht auf den Boden der Flasche sich hinunter senkt. Die Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückstand von den Galläpfeln durch destillirtes Wasser behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbstoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbstoff ist farblos, schmeckt äußerst stark abstringirend, riecht nicht, und wird vom Wasser in Menge aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmus, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze sind. Die Eisenorydulsalze trüben die Gerbstoffauflösung nicht, dagegen werden die Eisenorydsalze sehr stark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Wasser, und nehmen um so weniger davon auf, als sie sich dem wasserfreien Zustande nähern. Noch hat man den Gerbstoff nicht im krystallisirten Zustand darstellen können, obschon man zu dem Ende eine Menge Auflösungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückstandes.

Eine concentrirte Gerbstoffauflösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arsensäure sehr stark gefällt; dagegen geben Oxalsäure, Weinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure keinen Niederschlag damit; eben so fällt ihn schwefeligsäures Gas nicht.

Salpetersäure mit Gerbstoff erhitzt, zersetzt ihn schnell, liefert viel rothe Dämpfe und krystallisirte Sauerfleesäure.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narlotin und Morphin bilden mit der Gerbstoffauflösung weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, die sich aber in Essigsäure leicht auflösen.

Die Galläpfelinfusion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinsalze nicht mehr; frisch bereitet aber fällt sie, wie der Gerbstoff, selbst die ganz reinen Morphinsalze.

Es rührt dieß wahrscheinlich von der Gegenwart der Gallussäure her, welche sich nach und nach in der Infusion bildet. Eine kalte Auflösung dieser letzten Säure löst wirklich auch den in den Morphinsalzen, entweder durch Gerbstoff oder selbst durch Galläpfelinfusion erzeugten Niederschlag wieder auf.

Gießt man Gerbstoff in eine starke Leimauflösung, so erhält man einen weißen, trüben Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Herrscht dagegen der Gerbstoff vor, so vereinigt sich der Niederschlag, statt aufgelöst zu werden, beim Erwärmen zu einer grauen sehr elastischen membranähnlichen Masse.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbstoff und Leim bestehenden Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel sey, sich von der Reinheit des Gerbstoffs und der Abwesenheit oder Gegenwart Gallussäure in diesem nähern Bestandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verschaffen; allein diese Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Wasser, doch in vielen Reagentien, welche sie in Auflösung halten kann, ist nicht hinreichend, wie wir sehen werden. Pelouze bediente sich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin besteht, den Gerbstoff, der geprüft werden soll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, so wie sie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berührung zu lassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüssigkeit. Ist der Gerbstoff rein, so wird er von der Haut gänzlich absorbirt, und das rückständige Wasser färbt die Eisensalze nicht mehr; es ist ganz geschmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückstand. Enthielte der Gerbstoff die geringste Spur von Gallussäure, so färbt die Flüssigkeit die Eisensalze noch merklich blau.

Die gallertartige frischgefällte Lösserde, welche man mit einer Gerbstoffauflösung schüttelt, absorbiert diesen schnell und bildet mit ihm eine unlösliche Verbindung, denn die Flüssigkeit färbt dann die Eisensalze nicht mehr blau. Auf gleiche Weise verhält sich die Gallussäure.

Erhitzt man den Gerbstoff bis zur Temperatur des kochenden Oels, so löst er nur Wasser, Kohlensäure und einen starken Rückstand von Metagallussäure; also dieselben Produkte, welche auch die Gallussäure liefert. Bei dem Gerbstoff läßt sich übrigens die Bildung einer sehr bedeutenden Menge Metagallussäure nicht verhindern, wenn man auch die Temperatur äußerst sorgfältig auf immer gleichem Punkte zu erhalten sucht, und zwar so niedrig als es diese Reaction nur erlaubt.

Nach früheren Versuchen von Berzelius und den neuesten Untersuchungen von Delonze besteht der reine Gerbstoff aus:

86 At. Kohlenstoff	1377,36	oder	51,40
16 At. Wasserstoff	100,00		3,51
12 At. Sauerstoff	1200,00		45,09
Gerbstoff		2677,36	100,00

Der Gerbstoff findet eine äußerst wichtige Anwendung. Er bildet die Basis der Fohgerberei, wozu man gemahlene Eichenrinde, Sumach, und zuweilen auch Fichten- und Tannenzrinde für schlechtere Ledersorten in den nördlichen Ländern anwendet, weil diese Stoffe sämmtlich Gerbstoff enthalten. Auch zum Schwarzfärben, so wie zur Tintenbereitung werden verschiedene gerbstoffhaltige Substanzen gebraucht.

5121. Der Gerbstoff ist ferner ein zusammenziehendes oder adstringirendes stärkendes Arzneimittel, welches man nicht allein innerlich, sondern auch äußerlich anwendet. Er ist ein Hauptbestandtheil vieler Arzneistoffe, deren Wirksamkeit er hauptsächlich bedingt. Einige Aerzte glauben sogar, daß er auch als Bestandtheil der Chinarinde eine kräftige Wirkung bei deren Anwendung äußere.

Seit einigen Jahren macht man auch Anwendung vom Gerbstoff zur Verbesserung weißer, natürlicher oder moussirender Weine, welche zuweilen einer eigenthümlichen Krankheit unterworfen sind. Diese wird durch eine Substanz veranlaßt, welche man Gliadin genannt hat, und die aus dem Gluten oder einem ähnlichen Stoff entsteht, der in den Trauben vorkommt. Diese Substanz erregt im Zucker eine Gährung, die ihn in eine zähe klebrige oder schleimige Flüssigkeit verwandelt. Der also veränderte Zucker verdickt die Weine, so daß sie wie Del Fäden ziehen, und dann sagt man, der Wein hat Schmeer oder ist fett.

Zuweilen scheidet die Kohlensäure, welche sich im Innern der gliadinhaltigen Flüssigkeit bildet, dieses vom Auflösungsmittel ab, und dann schwimmt es darin herum, und läßt sich nur schwierig davon trennen. Diese Weine sind dann milchig und schwer.

Der Gerbstoff bildet mit dem Gliadin eine unlösliche Verbindung, die sich leicht absetzt, und seine Anwesenheit verhindert oder verzögert wenigstens diese klebrige Gährung und verbessert oder klärt die trüben Weine. Der nach Pelouze's Verfahren dargestellte Gerbstoff eignet sich sehr gut zu diesem Zwecke. Zehen bis zwanzig Körner dieses Gerbstoffs reichen für eine Bouteille Wein vollkommen hin, um ihm, wenn er schwer oder fett geworden ist, sein natürliches Ansehen wieder zu geben. Fürchtet man, daß der Wein diese üble Beschaffenheit annehmen könnte, so läßt sich das Entstehen derselben auch durch Hinzuthun einer gerbstoffhaltigen Substanz verhindern; man bringt dann schon in das Faß z. B. einige Unzen Galläpfel. Die rothen Weine erfordern keine solche Vorsichtsmaaßregeln, denn sie sind diesen Krankheiten nicht unterworfen.

3122. Gerbsaure Salze oder Tannate (Tannates). Die aus den Galläpfeln ausgeschiedene Gerbsäure bildet Salze, welche im Allgemeinen im Wasser nur wenig löslich sind; manche davon sind aber vollkommen unlöslich. Sie sind farblos, wenn sie ein weißes Dryd zur Basis haben, gefärbt aber, wenn ihre Basis ein farbiges Dryd ist.

Der reine Gerbstoff so wie die Galläpfelinfusion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzaufösungen, welche man durch dieses Reagens prüfen will, dürfen nicht sauer seyn, denn ein Säureüberschuß würde die Bildung des Niederschlags entweder verhindern, oder seine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisen- und Titansalzen so charakteristisch sind, daß man sie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralsäure, so erhält man den Niederschlag viel schwieriger, als wenn ein saures oder überhaupt ein Salz mit einer organischen Säure angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Gerbstoffs oder der Galläpfelinfusion als Reagens ziemlich beschränkt. Unter günstigen Umständen ist die Farbe der mit diesen Reagentien erzeugten Niederschläge wie folgt:

Farben der Niederschläge, welche durch Gallusaufgang in folgenden Salzaufösungen gebildet werden.

Manganoxydsalze	Keinen Niederschlag
Eisenoxyd	beigefarben
Eisenoxyd	schwarzblau
Zinn	gelblich
Zink	Keinen Niederschlag
Cadmium	beigl.
Nickel	gelblichgrün
Kobalt	gelblichweiß
Cerium	gelblich
Kupferoxyd	grau
Titanoxyd	blutroth
Telluroxyd	isabellgelb
Antimonoxyd	weiß
Chromoxyd	braun
Tantal	orange
Molybdän	braun
Blei	weiß
Uran	braunroth
Bismuth	orange
Silber	schmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Ist die Gerbsäure durch eine Basis gesättigt, so muß eine Säure zugefügt werden, wenn sie die Gallerte fällen soll.

Gerbsaures Kali. Der reine Gerbstoff bildet mit Kali eine in Wasser wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeist kaum löslich ist. Mischt man wenig verbünnte Auflösung von Gerbstoff mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Kali, so erhält man Niederschläge. Dieses Salz erscheint im hydratischen Zustand als gallertartige weiße Masse. Trocken sieht es erdig aus; es schmeckt rein adstringirend, und reagirt nicht alkalisch auf Pflanzenfarben. Es existirt auch ein basisches Salz mit Alkaliüberschuß, aber kein saures.

Der Gerbstoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches sich noch schneller als der freie Gerbstoff zersetzt, indem es Sauerstoff anzieht und sich roth färbt.

Der aus Katchu oder Gummi Kino dargestellte Gerbstoff wird durch kohlensaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbsaures Natron. Dieses Salz ist im neutralen Zustand löslicher als das Kalisalz, und das basische Salz ist noch löslicher als das neutrale. Das basische Natrontannat reagirt schwach alkalisch, und liefert bei freiwilliger Verdunstung gelbe krystallinische Blättchen.

Gerbsaurer Baryt. Das neutrale Salz ist im Wasser ziemlich wenig löslich, und zwar besonders im kalten. Leichter löst es sich in Essigsäure oder in überschüssiger Gerbsäure auf. Der Strontian verhält sich gegen die Gerbsäure wie der Baryt.

Gerbsaurer Kalk. Das basische Salz ist unlöslich; das Neutralsalz löst sich dagegen in viel Wasser auf, und selbst in schwachem Weingeist.

Gerbsaures Blei. Man erhält es rein, indem man salpetersaures oder essigsaures Blei in eine Gerbstoffauflösung gießt, welche im Ueberschuß vorhanden seyn muß.

Betrachtet man den sich bildenden weißen Niederschlag als ein Neutralsalz, was sehr wahrscheinlich ist, so führt dessen Analyse zu der oben bereits für die Zusammensetzung des Gerbstoffs angenommenen Formel; dieses Bleisalz besteht aus $\text{PbO}, \text{C}^{36}\text{H}^{16}\text{O}^{12}$.

Gerbsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes wird durch $\text{F}^2\text{O}^3 (\text{C}^{36}\text{H}^{16}\text{O}^{12})^3$ ausgedrückt. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, daß der Gerbstoff sich verhält wie die bestimmt charakterisirten Säuren, sich gleich ihnen mit verschiedenen Oxyden verbindet, und denselben Sättigungsgesetzen unterworfen ist.

Das saure gerbsaure Eisen bildet eigentlich die Basis der Dinte; denn außer, daß nur sehr wenig Gallussäure in frischbereiteten Galläpfelinfusionen ist, so zersetzt sich auch das gallussaure Eisen beim Kochen schnell.

Gerbsaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinsteins erhaltene Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd ist ein weißer gallertartiger Niederschlag, der äußerst unlöslich ist. Er ist ganz ähnlich wie das gerbsaure Eisen zusammengesetzt und seine Formel ist $\text{Sb}^2\text{O}^3 (\text{C}^{36}\text{H}^{16}\text{O}^{12})^3$.

Gallussäure.

Scheele opusc. II, 224. Deneur, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, dessen neuere Gegenst. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, dessen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und dessen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Wuttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Proust, Fernandez und Bouillon-Lagrange ebendas. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Gertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Funke, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Avenquin, ebendas. 1831. Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martius, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel. J. II, 309. Liebig, ebendas. II, 321.

3123. Die Gallussäure kommt fast stets in Begleitung mit dem Gerbstoff in den meisten Rinden und adstringirenden Extracten, besonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer diese Behauptung aufgestellt hatte, so ist man jetzt doch gewiß, daß diese Pflanzensubstanzen ursprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus gestoßenen Galläpfeln oder aus deren Infusion, wenn man den darin enthaltenen Gerbstoff, durch die langsame Einwirkung der Luft und des Wassers verändert. Auf diese Weise kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes krystallisirte Gallussäure gewinnen.

Um die Gallussäure leicht zu bereiten, stellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20 — 25° und hält dasselb immer feucht. Das Pulver bläht sich auf und überzieht sich mit Schimmel. Die Flüssigkeit wird dann ausgepreßt; sie enthält viel braunen Farbstoff und dagegen nur wenig Gallussäure aufgelöst. Letztere erhält man, indem man den Rückstand mit Wasser auskocht, wobei sich die Säure auflöst. Die krystallisirte Gallussäure, welche man aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thierischer Kohle gereinigt zu werden, indem man sie in der 5 — 6fachen Menge Wassers auflöst, und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ ihres Gewichtes Thierkohle zusetzt; es schießt beim Erkalten aus der Auflösung die Gallussäure in farblosen Krystallen an. Nach Pelouze besteht dieselbe aus:

14 At. Kohlenstoff . .	535,64	oder 49,89	} 100
6 At. Wasserstoff . .	37,50	3,49	
5 At. Sauerstoff . .	500,00	46,62	
<hr/>			
1 At. trockne Gallussäure	1073,14	90,55	} 100
2 At. Wasser . . .	112,50	9,45	
<hr/>			
1 At. krystall. Säure . .	1185,64		

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darstellung. Ueberläßt man eine sehr verdünnte wässrige Auflösung von Gerbstoff der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so verliert sie ihre Durchsichtigkeit und läßt einen blaß-

grau gefärbten krystallinischen Niederschlag fallen, der größtentheils aus Gallussäure besteht. Diese läßt sich sehr leicht reinigen, wenn man die kochende Auflösung mit etwas Thierkohle behandelt.

Macht man den Versuch in einer graduirten Glasröhre und bringt Sauerstoffgas damit in Berührung, so wird dieses langsam absorbirt, und durch ein gleiches Volumen Kohlensäure ersetzt. Nach einigen Wochen findet man in der Flüssigkeit eine Menge krystallinischer farbloser Nadeln von Gallussäure. Ist aber kein Sauerstoff mit der Auflösung in Contact, so zeigt sich diese Veränderung nicht, und sie kann beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Es geht daraus klar hervor, daß der Sauerstoff bei Bildung der Gallussäure eine Hauptrolle spielt.

Anderer Seits weiß man, daß die Galläpfel dem Wasser ungefähr 50 Proz. auflösliche Substanz abtreten, von denen 40 Prozente Gerbstoff sind, und nach Richter nur 3½ Proz. Gallussäure enthalten. Demungeachtet aber kann diese Auflösung leicht 10 Proz. Gallussäure geben, wenn man sie selbst der freiwilligen Zersetzung überläßt. Man muß deshalb annehmen, daß der größere Theil der daraus gewonnenen Gallussäure vorher nicht existirt, und nothwendig aus dem Gerbstoff unter Mitwirkung der Luft und des Wassers sich erst bilden muß.

Die krystallisirte Gallussäure enthält, wie oben erwähnt worden, zwei Atome Wasser, allein bei 20° verliert sie dieselben und zerfällt gleich einem verwitterten Salze. Die reine von Gerbstoff ganz befreite Gallussäure trübt die Gallerte nicht. Sie krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln, schmeckt säuerlich und styptisch, und löst sich nach Braconnot in 100 Th. kalten Wassers auf. In Alkohol löst sie sich leichter auf; auch in Aether, aber in geringer Menge.

Mit Eisenorydauflösung giebt sie einen dunkelblauen Niederschlag, der leichter auflöslich ist als das gerbsaure Eisenoryd. Dieser Niederschlag löst sich langsam in der kalten Flüssigkeit auf, in welcher er sich gebildet hat. Nach einigen Tagen entfärbt sich diese beinahe vollständig wieder; die Schwefelsäure entzieht nach und nach der Gallussäure

das meiste Eisenoryd, und die freigewordene Säure krystallisirt dann aus der Auflösung, welche nun Eisenorydul enthält, das durch die Zersetzung eines Antheils Gallussäure aus dem Oryd erzeugt worden. Dasselbe findet in wenigen Minuten statt, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und in diesem Fall entbindet sich dann Kohlenensäure. Auch der Gerbstoff zeigt eine ähnliche Reaction.

Die Gallussäure trübt die Auflösungen der Salze von Pflanzenalkalien nicht; sie bildet mit Baryt, Strontian- und Kalkwasser weiße Niederschläge, die sich in einem Säureüberschuß wieder auflösen, und in glänzenden, luftbeständigen Nadeln krystallisiren. Diese Salze nehmen, wie Chevreul beobachtet hat, sehr verschiedene Farben an, und zwar vom Grün bis zu Dunkelroth; sie zersetzen sich aber bald, wenn man sie der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und eines mehr oder minder großen Ueberschusses von Basis aussetzt.

Das Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallussäure sehr lösliche Salze, welche vollkommen farblos sind, so lange man sie gegen die Einwirkung des Sauerstoffs verwahrt; sie färben sich aber sehr dunkelbräun, wenn man sie mit diesem Gase zusammenbringt, von welchem sie eine sehr merkliche Menge absorbiren.

Gießt man essigsaures oder salpetersaures Blei in eine Auflösung von Gallussäure, so erhält man einen weißen Niederschlag, der seine Farbe an der Luft nicht verändert.

Die im Wasser aufgelöste Gallussäure zersetzt sich, wenn man sie in offenen Gefäßen stehen läßt. Es erzeugt sich Schimmel und eine schwarze Substanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Diese Veränderung findet in hermetisch verschlossenen Gefäßen nicht statt.

Die Wärme äußert eine höchst merkwürdige Wirkung auf die Gallussäure, und zwar nicht allein in Beziehung auf die Natur der Produkte, sondern auch hinsichtlich der ganz verschiedenen Resultate, welche ein Unterschied von einigen Graden schon hervorrufen. Diese wichtige Beobachtung verdanken wir Pelouze.

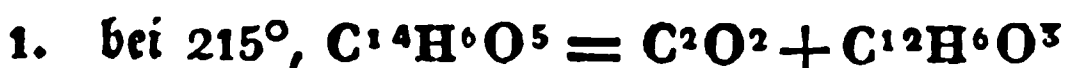
Bringt man trockne Gallussäure in eine Glasretorte, deren Hals stark geneigt ist, und die in einem Delbad sich befindet, dessen Temperatur man auf $210 - 215^\circ$ erhält, so entwickelt sich bald eine beträchtliche Menge reiner Kohlen- säure, während sich zugleich im obern Theil der Retorte glän- zend weiße Krystallblättchen ansetzen. Es bildet sich weder eine Spur von Wasser noch von brenzlichen Stoffen eben so bleibt auch kein Rückstand in der Retorte.

Erhitzt man die Retorte statt auf 215° , so schnell als möglich auf 240 oder 250° , oder noch besser, man läßt das Delbad kochen, so bildet sich zwar auch noch reine Kohlen- säure, aber statt der sublimirten Krystalle erscheint Wasser, welches längs der Retortenwände herabrinnt, und am Boden findet man eine beträchtliche Menge einer schwarzen, glän- zenden unlöslichen Masse, die ganz geschmacklos ist, und beim ersten Anblick für Kohle gehalten werden kann. Es ist dieß aber eine eigentliche Säure, welche Pelouze Meta- gallussäure nennt.

Die bei 125° sublimirte weiße Substanz ist reine Brenz- gallussäure, deren Formel durch $C^{12}H^6O^3$ ausgedrückt wird, während die Metagallussäure die Formel $C^{12}H^4O^2$ hat.

Erhitzt man also die Gallussäure auf 215° , so verwan- delt sie sich ganz in reine Kohlen- säure und Brenzgallussäure; setzt man sie aber der Temperatur des kochenden Delß aus, so entsteht aus ihr Wasser, Kohlen- säure und Metagallussäure.

Die Umwandlungen lassen sich durch die beiden folgen- den Gleichungen ausdrücken:



Ellagsäure (Acide ellagique).

Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 400. Che- vreul Encyclopedie meth. VI, 230. Pelouze, Erdmann Schw. Seidel J. I, 278.

3124. Braconnot bildete diesen Namen aus dem verkehrt gelesenen französischen Worte Galle (Galläpfel) und gab denselben einer Substanz, welche sich mit der krystalli-

firten Gallussäure zugleich aus einer lange der Luft ausgesetzten Galläpfelinfusion absetzt. Man scheidet sie von der Gallussäure durch kochendes Wasser, welches diese auflöst. Behandelt man den Rückstand mit einem geringen Ueberschuß von Kali, welches in sehr verdünnter Auflösung angewendet wird, so löst sich die Ellagsäure darin auf. Setzt man hierauf die Flüssigkeit der Luft aus; so entzieht die Kohlensäure der Ellagsäure einen Theil Kali, und es entsteht ein unlösliches ellagsaures Salz, welches sich in perlmutterglänzenden Schüppchen zu Boden setzt. Man wäscht und behandelt es hierauf mit sehr verdünnter Salzsäure, um die Ellagsäure daraus abzuscheiden. Diese fällt dann als ein gelblich weißes, geschmackloses und fast unlösliches Pulver nieder, welches das Lackmus kaum röthet. Die Ellagsäure kann die kohlensäuren Alkalien selbst bei 100° Wärme nicht zersetzen; sie erzeugt jedoch Wärme bei ihrer Vereinigung mit Kali und sättigt diese Basis vollkommen.

Nur mit überschüssigem Kali oder Natron bildet sie lösliche Salze; selbst das Ammoniak giebt, wenn gleich im Ueberschuß angewendet, ein unlösliches Salz damit.

Bei der Destillation giebt diese Säure durchsichtige nadelförmige Krystalle von graulich gelber Farbe, welche noch nicht genau genug untersucht worden sind, obgleich sie es verdienten. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht auf, dagegen aber ganz unverändert in Kali und concentrirter Schwefelsäure.

Erhitzt man die Ellagsäure über einem Lichte, so verbrennt sie ohne Flamme mit hellem Funkeln. Die Salpetersäure zerstört sie schon bei Händewärme und löst sie zu einer Flüssigkeit auf, die nach und nach blutroth wird. In der Siedhitze verwandelt sie dieselbe zuletzt in Dralsäure.

Nach Pelouze würde die Ellagsäure im wasserfreien Zustand die Formel $C^{14}H^4O^4$ haben. Nimmt man diese Formel an, so würde die krystallisirte Ellagsäure aus $C^{14}H^4O^4 + H^2O$ bestehen. Es wäre diese Säure von der Gallussäure also nur dadurch verschieden, daß sie ein Atom Wasser weniger enthielte. Bei 120° verliert die krystallisirte Säure ihr Wasser.

Die Dralwasserstoffsäure fällt das Kalk-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge werden durch einen leichten Säureüberschuß wieder aufgelöst. Sie hat diese Eigenschaft mit der Weinsäure gemein, von der sie sich dadurch unterscheidet, daß sie nicht wie diese eine konzentr. Auflösung von Kali oder einem Salze dieser Basis fällt. Mit Aepfelsäure kann sie nicht verwechselt werden, weil diese mit den genannten drei Basen keine Niederschläge giebt.

Das basisch- und neutrale effigsaure und das salpetersaure Blei, ebenso wie das salpetersaure Silber werden durch diese Säure in voluminösen farblosen Flocken gefällt. Zink und Eisen löst sie unter Wasserstoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt sie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflösung dieser Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, so erleidet sie keine Veränderung; ist aber die Auflösung mit Wasser verdünnt, so bedeckt sie sich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyse verwendeten Blei- und Zinksalzen befindliche Dralwasserstoffsäure ist nach Guérin zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	.	306,0	oder	32,4
6 At. Wasserstoff	.	37,5		3,9
6 At. Sauerstoff	.	600,0		63,7
		943,5		100,0

Die wasserhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Wasser oder 5,6 Proz.

Aus den Untersuchungen, welche Guérin über diese Säure angestellt hat, geht hervor, daß dieselbe mit der Aepfelsäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name sollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Dralsäure ausdrückt, die wahrscheinlich gar nicht existirt. Der Name soll an Dralsäure und Wasserstoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^2 H^2 O^2$ in H^2 und $C^2 O^2$ zerlegt wird, in $C^2 O^2$ zwar eine mit der Dralsäure isomerische Verbindung, aber nicht Dralsäure selbst. Drückt man übrigens die wasserfreie Säure durch die Formel $C^2 H^2 O^2$ und wasserhaltige Säure durch $C^2 H^2 O^2 H^2 O$ aus, so

ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Anomalie nur davon herührt, daß die Formel der wasserfreien Säure selbst nicht ganz richtig ist.

Bringt man einen Theil Dralwasserstoffsäure mit drei Theilen Salpetersäure in eine Flasche, und läßt sie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man jedoch täglich umschütteln muß, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit viel krystallisirte Dralsäure. Dabei findet Entbindung von Stickstoff und Kohlensäure statt.

In der Wärme mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sie sich in Sauerkleesäure und Kohlensäure. Mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, giebt sie Kohlensäure und schwefliche Säure.

Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt sie sich in Ameisensäure.

Die Salzsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Dralwasserstoffsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt sie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Destillirapparat erhitzt, bläht sie sich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Destillation organischer stickstofffreier Substanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle ist sehr voluminös und läßt sich schwer einäschern. Sehr wahrscheinlich ist es übrigens, daß die Dralwasserstoffsäure eine eigenthümliche Brenzsäure geben würde.

Um diese Säure zu bereiten, mischt Guérin einen Theil arabisches Gummi mit zwei Theilen Salpetersäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als dessen Volum es erfordert und bringt mit derselben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis sich endlich das Gummi aufgelöst hat, und sobald man salpetrigsaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet sich dann sehr viel Stickstoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüssigkeit noch eine

Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure. (Acide pyrogallique).

Deyeur, Journ. de Ph. XLII, 416. Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVI, 206. Düflot, Schweigg. J. LXII, 458. Pelouze, Erdmann und Schw. Seidel J. I, 269.

3125. Braconnot und Pelouze haben diese durch Einwirkung der Hitze auf Gallussäure entstehende Säure in der letzten Zeit näher untersucht. Die zu ihrer Erzeugung erforderliche Temperatur ist 210 bis 220°; überschreitet man dieselbe und erhitzt die Gallussäure bis 240 oder 250°, so erhält man nicht die geringste Spur von Brenzgallussäure, indem sie dann durch Metagallussäure ersetzt wird. Die Bereitung desselben erfordert viel Vorsicht. Am besten geschieht sie immer in einem Delbad, in das man eine zur Hälfte mit Gallussäure angefüllte Retorte setzt, nebst einem Thermometer, welches die Temperatur des Delbades beständig anzeigt.

Deyeur entdeckte die Pyrogallussäure als er Galläpfel der Destillation unterwarf. Diese geben viel Kohlensäure, ein flüssiges Del, Theer und ein saures Wasser. Filtrirt man die rein bekantirte Flüssigkeit und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung, so liefert sie eine Menge Krystalle von Brenzgallussäure.

Die durch Sublimation erhaltene Brenzgallussäure stellt sich in weißen glänzenden Krystallen dar, die kein Wasser enthalten. Ihr Geschmack ist kühlend und bitter; sie röthet schwach die Lackmustrinctur. Bei 13° lösen 2½ Th. Wasser, 1 Th. Brenzgallussäure auf. Im Alkohol und Aether ist sie ebenfalls auflöslich.

Die aufgelöste Säure färbt sich allmählig an der Luft und zerfällt sich in wenigen Tagen gänzlich, indem sie sich in ein braunes, dem Uimin ganz ähnliches Pulver verwandelt.

Erhitzt man Brenzgallussäure gelinde mit Schwefelsäure, so findet weder eine Färbung noch Zersetzung statt; bei stärkerer Hitze aber reagiren beide Säuren aufeinander. Es entbindet sich schwefliche Säure und das Gemenge färbt sich braun.

Bei 115° schmilzt diese Säure und 210° löst sie; ihr Dampf ist farblos und etwas sauer stehend. Bei 250° schwärzt sie sich stark, entbindet Wasser, und liefert zuletzt einen bedeutenden Rückstand von Metagallesäure.

Kalk, Natron und Ammoniak bilden mit der Brenzgallesäure Salze, welche im Wasser sehr löslich sind. Das Kalksalz krystallisiert in rhomboidalen Tafeln, welche ganz weiß sind.

Die Brenzgallesäure trübt das Baryt- und Strontianwasser nicht und färbt sich nur unter Einwirkung löslicher Oxide, wenn man Sauerstoff damit in Berührung bringt.

Nach Braconnot wird das schwefelsaure Eisenoryd, sowohl in der Kälte als in der Wärme, augenblicklich in Oxidulsalz verwandelt, wenn man es in eine Auflösung von Brenzgallesäure gießt. Die Flüssigkeit färbt sich sehr schön braunroth, ohne nur eine Spur eines Niederschlages abzugeben. Es bildet sich auch keine Kohlensäure, wie dies beim Gerbstoff und der Gallussäure der Fall ist.

Nimmt man statt freier Säure ein brenzgallesäures Salz oder Eisenorydhydrat, so erhält man eine Flüssigkeit, und einen dunkelblauen Niederschlag. Das schwefelsaure Eisenorydul giebt dagegen mit der Brenzgallesäure eine schwarzblaue Flüssigkeit.

Beim Schmelzen verliert die krystallisierte Brenzgallesäure nicht an Gewicht. Diejenigen Krystalle, welche man durch langsame Destillation des Gerbstoffs erhält, sind eben so zusammengesetzt, und besitzen dieselben Eigenschaften, wie diejenigen, welche man durch Sublimation der Gallussäure erhält. Es besteht diese Säure nämlich aus:

C ¹²	=	458,628	67,61
H ¹	=	37,438	4,70
O ¹⁶	=	300,000	37,69

1 Mt. Brenzgallesäure	=	796,066	100,00
-----------------------	---	---------	--------

Diese Mischung, welche Pelouze durch seine Analyse bestätigte, wurde zuerst von Berzelius für die eigentliche Gallussäure aufgestellt, weil man früher glaubte, die Gallussäure könne sich unverändert sublimiren.

Metagallussäure. (Acide métagallique.)

Pelouze, Erdmann und Schweigg. Seidel 3. I, 269.

3126. Man bereitet diese Säure, indem man den Gerbstoff oder die Gallussäure bis auf 250° erhitzt. Sie bleibt dann im Destillirgefäß in Form einer schwarzen stark glänzenden Masse zurück, die ganz geschmacklos und im Wasser vollkommen unlöslich ist. Das Kali, Natron und Ammoniak, so wie die Beryllerde lösen sie leicht auf. Gießt man eine Säure zu diesen Auflösungen, so fällt sie in schwarzen Flocken nieder, welche genau so zusammengesetzt sind, wie die auf trockenem Wege erhaltene Säure.

Das metagallussäure Kali, welches durch Kochen einer Kaliauflösung mit überschüssiger gallertförmiger Metallgallussäure bereitet worden, reagirt auf die Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge mit den Blei-, Eisen-, Kupfer-, Magnesia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure aus dem Natron- und Kalicarbonat; dagegen wirkt sie nicht auf den kohlensauren Baryt und selbst nicht auf das Barytwasser, wahrscheinlich wegen der großen Unlöslichkeit, theils des Barytes selbst, theils des metagallussäuren Baryts.

Es wird die Mischung dieser Säure angedrückt durch die Formel:

C ¹⁴	=	917,25	73,10	} 100,0
H ¹	=	37,43	2,98	
O ⁸	=	300,00	23,92	
<hr/>				
1 At. trockne Metagallussäure	=	1254,69	91,77	} 100,0
H ¹ O	=	112,50	8,23	
<hr/>				
1 At. wasserhalt. Metagallussäure	=	1367,19		

Chinasäure.

Syn. Acidum cinchonicum. Franz. Acide quinique.

Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 162. Schröder, Berl. Jahrb. der Pharm. 1808, 133. Berzelius, Scherer Ann. I, 436.

Pelletier u. Caventou Schweigg. J. XXXII, 531. Henry u. Plisson Schw. Seid. J. LXI, 79. Liebig, Poggend. Ann. XXI, 35. Baup, Ann. de Ch. et Ph. LI, 56.

3127. Die Chinasäure wurde zuerst durch Hofmann und Deschamps in der China in Verbindung mit Kalk entdeckt, dann von Bauquelin und später von vielen andern Chemikern näher untersucht. Berzelius glaubt, sie im Fichtensplinte gefunden zu haben und hält es für wahrscheinlich, daß diese Säure ein Bestandtheil des Splintes aller Bäume sey.

Nach Liebig würde diese Säure bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff .	1156,56	46,23
24 At. Wasserstoff . .	149,75	5,98
12 At. Sauerstoff . .	1200,00	47,89
<hr/>		
	2306,31	100,00

Baup aber, dessen analytische Resultate wir annehmen, giebt die Zusammensetzung der Chinasäure folgendermaßen an:

30 At. Kohlenstoff . .	1125,00	50,0
20 At. Wasserstoff . .	125,00	5,6
10 At. Sauerstoff . .	1000,00	44,4
<hr/>		
	2250,00	100,0

Nach letzterem Chemiker sind die Chinasäurekrystalle ein Hydrat, und enthalten 4,7 Proz. oder 2 Atome Wasser; diese würden dann bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff . .	47,6
22 At. Wasserstoff . .	5,8
11 At. Sauerstoff . .	46,6
<hr/>	
	100,0

Die Chinasäure bildet farblose durchsichtige Krystalle, die in trockner Luft sich nicht verändern. Sie schmeckt durchaus nicht bitter, aber sehr sauer, jedoch schwächer als die Weinsäure. Ihr spec. Gew. ist 1,637. Sie löst sich in 2½ Theilen Wasser von 9° auf, und ist auch im Alkohol auflöslich. Wird sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt

ſie, zerſetzt ſich und bildet eine eigenthümliche Säure, welche Brenzchinasäure genannt wurde. Sie riecht nach angebranntem Zucker, ganz ähnlich wie Weinſteinsäure, welche auf glühende Kohle geworfen wird.

Die Schwefelſäure löſt die kryſtalliſirte Chinasäure mit grüner Farbe auf und verkohlt ſie beim Erhitzen. Wird die Chinasäure mit etwas Salpetersäure erhitzt, ſo liefert ſie eine kryſtalliniſche der Chinasäure ſehr ähnliche Subſtanz. Läßt man eine größere Menge Salpetersäure darauf einwirken, ſo wird ſie in Sauerfleesäure verwandelt.

Die Chinasäure wird weder durch alkalische Auflöſungen noch durch neutrales, eſſigſaures Blei gefällt. Dagegen liefert ſie mit baſiſch eſſigſaurem Blei einen Niederſchlag von baſiſch chinaſaurem Blei.

Man ſcheidet die Chinasäure gewöhnlich aus chinaſaurem Kalk, indem man dieſes Salz durch Sauerfleesäure oder durch Schwefelſäure zerſetzt, welche man in hinreichender Menge zugiebt. Zuweilen wendet man auch ein anderes Verfahren an: man mengt nämlich Auflöſungen von chinaſaurem Kalk und baſiſch eſſigſaurem Blei mit einander, filtrirt, und ſüßt den erhaltenen Niederſchlag von baſiſch chinaſaurem Blei aus, und zerſetzt ihn durch einen Strom Schwefelwaſſerſtoffgas.

Hat man die Chinasäure abgeſchieden, ſo dampft man die Auflöſung bei gelinder Wärme ſo lange ab, biß ſie Syrupconſiſtenz annimmt. Man läßt ſie dann bei warmer Temperatur an offener Luft ſtehen, oder beendigt das Abdunſten in einer trocknen Kammer. Wenn man etwas große Kryſtalle erhalten will, ſo muß man durchaus vermeiden, daß die Auflöſung beim Abdampfen ſtößt. Die Chinasäure kryſtalliſirt aus wäſſrigen Auflöſungen ſchwierig, minder leicht aber noch aus einer weingeiſtigen Flüſſigkeit.

3128. In den neutralen chinaſauren Salzen enthält nach Baup die Säure 10 Theile Sauerſtoff, während die Baſis nur 1 Theil enthält. Dieſe Salze ſind im Waſſer löslich, aber löſen ſich nicht in waſſerfreiem Alkohol auf. Im Feuer erleiden ſie eine ähnliche Zerſetzung wie die weinſteinſauren Salze. Man kennt keine ſauren Chinatate mit beſon-

derß charakteristischen Eigenschaften; dagegen existiren basische Salze dieser Art.

Chinasaures Kali. Dampft man eine Auflösung desselben ab, so erhält man nur eine nicht krystallisirende zerfließliche Masse.

Chinasaures Natron. Dieses Salz krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in sechsseitigen Säulen, die in der Luft sich verändern, in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser sich auflösen und nach Baup 8 Atome Wasser enthalten.

Chinasaurer Baryt. Man erhält ihn sehr leicht, wenn man die Chinasaure durch kohlensauren Baryt sättigt. Er enthält 12 Atome Wasser nach Baup, verwittert an der Luft nicht, und löst sich im Wasser in ziemlicher Menge auf.

Chinasaurer Strontian. Der chinasaure Strontian scheint mit dem Kalisalz isomorph zu seyn und enthält, wie dieses, 12 Atome Wasser. Er löst sich in der doppelten Gewichtsmenge Wasser von 12° C. auf, braucht aber zur Auflösung viel weniger kochendes Wasser. Der Luft ausgesetzt, verwittert er schnell und wird perlmutterglänzend. Er verliert dann nach Baup 6 Atome Wasser.

Chinasaurer Kalk. Er krystallisirt in durchsichtigen geschobenen, vierseitigen Tafeln, ist fast geschmacklos und löst sich in 9 Th. Wasser von 16°, reichlicher aber in heißem Wasser auf. Er enthält

1 At. Chinasaure	2506,3	oder	87,56	100
1 At. Kalk	356,0		22,44	
<hr/>				
getrockneter chinasaurer Kalk	2862,3		71,79	
20 At. Wasser	1124,8		28,21	
<hr/>				
Krystallis. chinasaurer Kalk	3987,1		100,0	

An der Luft verwittert er nicht und verliert sein Wasser erst zwischen 100 bis 120°.

In einigen Chinaforten findet sich ziemlich viel chinasaurer Kalk. Um ihn daraus abzuscheiden, macerirt man die gelbe Chinarinde zwei bis drei Tage lang mit einer hinreichenden Menge Wassers; man fällt dann durch Kalkmilch das rohe Chinin aus der defantirten Flüssigkeit und sammelt dieses. Hierauf setzt man ein neues Quantum Kalkmilch hin-

zu, sondert den zweiten Niederschlag, der Farbstoff enthält, und schüttet ihn als unnütz weg. Die Flüssigkeit wird nun bis zur Syrupdicke abgedampft, nachdem der überschüssige Kalk durch Schwefelsäure gesättigt worden, und an einen kühlen Ort zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen findet man den chinasauren Kalk als krystallinische Masse abgesetzt, die man nun mit sehr wenig Wasser zerrührt und zwischen Feinwand oder Papier auspreßt. Man löst das Salz wieder auf, um es mit Thierkohle zu kochen, und läßt es aufs Neue krystallisiren.

Die mit Wasser macerirte Chinarinde enthält noch Chinin, welches man mit angesäuertem Wasser ausziehen kann. Wird der Fichtensplint, wie die Chinarinde behandelt, so liefert derselbe gleichfalls chinasauren Kalk. Berzelius aber fand nur $\frac{1}{4}$ Prozent darin. Der chinasaure Kalk läßt sich auch darstellen, wenn man die Infusion zur Trockne abdampft, und den Rückstand durch Alkohol wieder behandelt, welcher dieses Salz merklich auflöst. Das also gewonnene Kalkchinat muß auch durch wiederholte Krystallisation erst völlig gereinigt werden.

Chinasaure Magnesia. Sie ist sehr auflöslich und erscheint in krystallinischen Auswüchsen, wenn man die Auflösung abdampft.

Chinasaures Kupfer. Das Kupferoxyd bildet mit der Chinasäure zwei Verbindungen. Um das Neutralsalz zu erhalten, muß man es aus einer etwas sauren Auflösung krystallisiren lassen. Man wäscht es dann mit etwas kaltem Wasser ab, und bringt es auf Fließpapier unter eine befeuchtete Glocke. Es ist blaßblau und enthält nach Baup 10 Atome Wasser, wovon es zwei wieder durch Verwittern verliert. Es löst sich in der 3fachen Gewichtsmenge kalten Wassers auf und zerfällt sich dann, indem sich ein basisches Salz daraus niederschlägt. Die Wärme beschleunigt diesen Effect.

Das basische chinasaure Kupfer erhält man, entweder durch Kochen des aufgelösten Neutralsalzes, oder indem man eine Solution von chinasaurem Salz in essigsaures Kupfer gießt. Schwefelsaures oder salpetersaures Kupfer liefern je-

doch nicht dasselbe Resultat. Das basische Chinat erscheint in sehr zarten glänzenden Krystallen von lebhaftgrüner Farbe. Diese sind luftbeständig und brauchen 1150 bis 1200 Th. Wasser von 18° zur Auflösung; kochendes Wasser löst mehr davon auf und die heiß bereitete Auflösung setzt beim Erkalten wieder Krystalle ab. Nach Baup sind diese ein basisches Salz, welches 10 Atom Wasser enthält.

Chinasaures Blei. Das neutrale Salz krystallisiert in einer äußerst concentrirten dicken Flüssigkeit, so daß man nur mit Mühe die Krystalle aus derselben herausnehmen kann. Die nadelförmigen Krystalle verlieren bei gelinder Hitze vier Atome Wasser.

Das basische Salz ist im Wasser unlöslich und wird durch doppelte Wahlverwandtschaft mittelst basisch essigsaurem Blei bereitet, das man jedoch nicht im Ueberschusse anwenden darf, denn das basische Chinat löst sich darin auf. Dieses Salz verliert, selbst in feuchter Luft, Wasser und absorbirt rasch Kohlensäure. Es scheint bei gleichem Säuregehalt viermal mehr Basis als das neutrale Chinat zu enthalten.

Chinasaures Quecksilberoxyd. Es krystallisiert nicht, und liefert beim Abdampfen eine röthlich gelbe, wenig lösliche Masse, welche ein schon etwas verändertes Salz zu seyn scheint.

Chinasaures Silber. Es ist ein wasserfreies Salz, wenn es unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder bei gelinder Wärme im Dunkeln abgedunstet wird; über dem Feuer schmilzt es bald und bläht sich dann auf, indem viel Gas sich entbindet, und zuletzt ein Silberrückstand bleibt. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich schnell; die Krystalle sind warzenförmig.

Brenzchinasäure. (Acide pyroquinique.)

Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et Ph. XV, 341.

Henry und Plisson, Journ. de pharm. XV, 393.

3129. Die Brenzchinasäure findet sich zum Theil in der wässrigen Flüssigkeit aufgelöst, welche man durch trockne

Destillation der Chinasäure erhält, und setzt sich daraus theilweise wieder an den Gefäßwänden krystallinisch ab. Man löst diese Krystalle in saurem Wasser auf, filtrirt und entfärbt die Auflösung durch Thierkohle, und dampft dann ab. Die Säure krystallisirt beim Erkalten der Auflösung in divergirenden feinen Nadeln.

Mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche Salze. Des brenzchinasäure Blei und Silber sind dagegen schwerlöslich und die Neutralsalze dieser beiden Metalle werden durch Brenzchinasäure etwas gefällt. Die Antimonauflösung fällt sie dagegen nicht. Mit den Eisensalzen bildet sie eine schöne grüne Verbindung, welche sehr wenig löslich ist, und deren Farbe schon sichtbar wird in einer Flüssigkeit, die nur Spuren jener Salze enthält.

Schleimsäure.

Synon. Milchsüßersäure. Lat. *Acidum mucicum* s. *sacharolacticum*. Franz. *Acide mucique*, s. *muciqueux*, *Acide sachlactique*.

Sch e e l e, Opuscul. II, 111. Tromm e d o r f f, dessen J. r. Pharm. XVII, 59. u. dessen neues J. d. Ph. VII, 1, 3. Herm b s t ä d t, Crell Ann. 1784. 2. 509. Laugier, Gilb. Ann. XLII, 228. Prout, J. de Pharm. XIV, 240. Guerin, Ann. de Ch. et Ph. XLIX, 248.

3130. Die Milchsüßersäure wird gebildet durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Substanzen, wie z. B. auf Gummi Tragant, Gummi Bassora, arabisches Gummi und Milchzucker. Sein Name erinnert an den Schleim, welchen man mit Gummi verwechselte, allein die gewöhnlichen Pflanzenschleime geben keine Schleimsäure. Milchsüßersäure wird sie deshalb genannt, weil sie aus Milchzucker sehr leicht bereitet werden kann. Auch diese Säure wurde von Sch e e l e entdeckt.

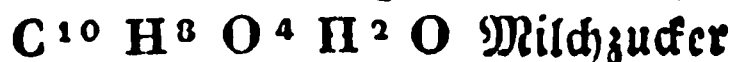
Man nimmt auf 1 Th. pulverisirten Milchzucker 4 bis 5 Th. Salpetersäure, die man mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt, und bringt alles zusammen in eine tubulirte Retorte, von der wenigstens das Drittel leer bleiben muß.

An ihrem Hals bringt man eine tubulirte Vorlage an, um die Säure wieder aufzufangen, welche unverändert übergeht. Man erhitzt nun das Gemenge gelinde, wobei dann salpetrigsaures und kohlensaures Gas sich entbindet. Hört die Entbindung allmählig auf, so läßt man das Feuer ausgehen. Die Schleimsäure setzt sich dann beim Erkalten ab; um sie zu reinigen, löst man sie in Alkali auf, welche den unzersehten Milchzucker nur sehr schwierig aufnimmt. Hierauf fällt man die Schleimsäure aus dem neu gebildeten Salze mittelst Salzsäure; das Waschwasser enthält noch Milchzucker.

Statt des Milchzuckers kann man drei Theile arabisches Gummi anwenden. Da dieses Kalisalz enthält und zugleich bei dieser Reaction auch etwas Oxalsäure gebildet wird, so fällt die Schleimsäure mit etwas oxalsaurem Kali gemengt nieder, von welchem sie durch Kali ebenfalls wieder geschieden werden kann. Die Schleimsäure enthält:

12 At. Kohlenstoff	. .	458,6	oder 34,72
10 At. Wasserstoff	. .	62,4	4,72
8 At. Sauerstoff	. .	800,0	60,56
		1321,0	100,00

Man hat die Bildung der Schleimsäure zu erklären gesucht, allein man konnte es nicht, ohne die Formeln des Milchzuckers und des arabischen Gummis zu verändern. Nach Berzelius werden diese ausgedrückt durch



Ich meinerseits wüßte die Bildung der Verbindung $\text{O}^{12} \text{H}^{10} \text{O}^8$ nicht anders zu erklären, als indem ich mich auf unbestimmte Formeln stütze, welche auf eine Menge organischer Verbindungen anwendbar wären, denen dieselben in der That nicht zukommen. Sonach sind über die Bildung dieser Säure neue Untersuchungen anzustellen.

Die Schleimsäure schmeckt schwach sauer, röthet das Lackmüß und knirscht zwischen den Zähnen. Im kalten Wasser löst sie sich nur wenig auf, dagegen etwas mehr im kochenden Wasser, das $\frac{1}{6}$ seines Gewichtes aufnimmt, beim Erkalten aber sie zum Theil wieder in kleinen Krystallen absetzt.

Im Alkohol scheint sie durchaus unlöslich zu seyn. Bei der Destillation liefert sie außer den gewöhnlichen Produkten auch eine eigenthümliche Säure.

Die Schleimsäure und Salpetersäure reagiren auch auf einander, wenn beide konzentriert angewendet und erhitzt werden. Es erzeugt sich eine kohlige, schwarze und glänzende Substanz. Wird sie mit Kali bis auf 200° erhitzt, so entbindet sich Wasserstoff und es entsteht oxalsaures und essigsaures Kali. Das mit Schleimsäure gesättigte Wasser giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, welche in einem Überschuss von Säure sich wieder auflösen.

Man sucht zuweilen Schleimsäure zu erzeugen, um Stoffe zu erkennen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure diese Säure liefern, besonders aber um die gewöhnlichen Zuckerarten vom Milchzucker zu unterscheiden. Bei Anstellung dieser Versuche muß man nicht unbeachtet lassen, daß die Schleimsäure durch einen Überschuss von Salpetersäure zerstört werden kann.

3131. Schleimsaure Salze oder Mucate (Mucates). Das kohlensaure Kali oder Natron bildet kleine körnige Krystalle, welche im kalten Wasser sehr wenig löslich sind; dagegen löst kochendes Wasser $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes vom ersten und $\frac{1}{2}$ vom zweiten Salze auf. Mit Ausnahme dieser beiden Salze und des schleimsauren Lithions sind alle schleimsauren Metallsalze im neutralen Zustande fast ganz unlöslich im Wasser. Dagegen lösen sie sich in überschüssiger Schleimsäure oder wenigstens in den starken Säuren auf, welche mit ihren Basen lösliche Salze bilden können. Es scheint jedoch, daß die Löslichkeit der schleimsauren Salze in den Säuren nach der Natur des Salzes selbst sehr verschieden seyn kann. So trübt nach Scheele das mit Schleimsäure gesättigte Wasser die Nitrate von Blei, Quecksilber und Silber, so wie das Chlorblei, giebt aber keinen Niederschlag mit den Magnesia- und Thonerdesalzen und eben so wenig mit den Sulphaten des Mangans, Eisens, Zinks oder Kupfers.

Das Baryt-, Strontian- und Kalkwasser zersetzen die Auflösungen der schleimsauren Salze, indem sie sich ihrer

Säure bemächtigen und flockige Niederschläge bilden. Die Säuren fällen daraus die Schleimsäure als Hydrat.

Die Mucate zersetzen sich im Feuer, indem sie die gewöhnlichen Produkte liefern und einen eigenthümlichen Geruch verbreiten, ähnlich demjenigen, welcher sich unter gleichen Umständen aus den weinsteinsäuren Salzen entwickelt.

Schleimsaures Blei. Alle neutralen Bleiaufösungen liefern mit aufgelöster Schleimsäure oder einem schleimsäuren Salz ein weißes, im Wasser unlösliches Pulver, welches schleimsaures Blei ist. Ammoniak entzieht ihm einen Theil seiner Säure und läßt ein schleimartiges basisches Salz zurück, welches beim Trocknen die Kohlensäure der Luft anzieht. Das neutrale schleimsaure Blei besteht aus

1 At. Schleimsäure	.	1321,0	oder	48,65
1 At. Bleioryd	.	1394,6		51,35
1 At. schleimsaures Blei	.	2715,6		100,00

Brenzschleimsäure. (Acide pyromucique.)

Sch'eele, opusc. II, 114. Trommsdorff, dessen neues Journ. d. Pharm. XVII, 59. Houtou-Labillardière ebendas. III, 2, 384. John, Magaz. der Pharm. IX, 292. Boussingault, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3132. Die Schleimsäure liefert bei der Destillation ungefähr $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Brenzschleimsäure, von der ein Theil sich sublimirt und ein anderer Antheil sich in der destillirten Flüssigkeit auflöst. Man löst das Ganze im Wasser auf, behandelt es mit thierischer Kohle, dampft ab und läßt die concentrirte Flüssigkeit krystallisiren. Die Krystalle reinigt man durch Sublimation oder durch nochmaliges Krystallisiren im Wasser.

Die Brenzschleimsäure hat keinen Geruch und ihr Geschmack ist sehr sauer. An der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt bei 130° und sublimirt bei einigen Graden darüber zu flüssigen Tropfen, welche zu einer krystallinischen mit sehr feinen Nadeln bedeckten Masse erstarren. 1 Theil dieser Säure löst sich in 26 Th. kalten und in viel weniger kochenden Wassers auf, aus welchem beim Erfalten wieder Säure

Die Dralwasserstoffsäure fällt das Kali-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge werden durch einen leichten Säureüberschuß wieder aufgelöst. Sie hat diese Eigenschaft mit der Weinsäure gemein, von der sie sich dadurch unterscheidet, daß sie nicht wie diese eine konzentr. Auflösung von Kali oder einem Salze dieser Basis fällt. Mit Aepfelsäure kann sie nicht verwechselt werden, weil diese mit den genannten drei Basen keine Niederschläge giebt.

Das basisch- und neutrale effigsaure und das salpetersaure Blei, ebenso wie das salpetersaure Silber werden durch diese Säure in voluminösen farblosen Flocken gefällt. Zinn und Eisen löst sie unter Wasserstoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt sie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflösung dieser Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, so erleidet sie keine Veränderung; ist aber die Auflösung mit Wasser verdünnt, so bedeckt sie sich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyse verwendeten Blei- und Zinksalzen befindliche Dralwasserstoffsäure ist nach Guérin zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	.	306,0	oder	32,4
6 At. Wasserstoff	.	37,5		3,9
6 At. Sauerstoff	.	600,0		63,7
		943,5		100,0

Die wasserhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Wasser oder 5,6 Proz.

Aus den Untersuchungen, welche Guérin über diese Säure angestellt hat, geht hervor, daß dieselbe mit der Aepfelsäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name sollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Dralsäure ausdrückt, die wahrscheinlich gar nicht existirt. Der Name soll an Dralsäure und Wasserstoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^8 H^6 O^6$ in H^6 und $C^8 O^6$ zerlegt wird, in $C^8 O^6$ zwar eine mit der Dralsäure isomerische Verbindung, aber nicht Dralsäure selbst. Drückt man übrigens die wasserfreie Säure durch die Formel $C^8 H^6 O^6$ und die wasserhaltige Säure durch $C^{10} H^{12} O^{12} H^2 O$ aus, so

Ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Anomalie nur davon her rührt, daß die Formel der wasserfreien Säure selbst nicht ganz richtig ist.

Bringt man einen Theil Dralwasserstoffsäure mit drei Theilen Salpetersäure in eine Flasche, und läßt sie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man jedoch täglich umschütteln muß, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit viel krystallisirte Dralsäure. Dabei findet Entbindung von Stickstoff und Kohlensäure statt.

In der Wärme mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sie sich in Sauerkleesäure und Kohlensäure. Mit einem Theil concentrirter Schwefelsäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, giebt sie Kohlensäure und schwefliche Säure.

Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt sie sich in Ameisensäure.

Die Salzsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Dralwasserstoffsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt sie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Destillirapparat erhitzt, bläht sie sich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Destillation organischer stickstofffreier Substanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle ist sehr voluminös und läßt sich schwer einäschern. Sehr wahrscheinlich ist es übrigens, daß die Dralwasserstoffsäure eine eigenthümliche Brenzsäure geben würde.

Um diese Säure zu bereiten, mischt Guérin einen Theil arabisches Gummi mit zwei Theilen Salpetersäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als dessen Volum es erfordert und bringt mit derselben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis sich endlich das Gummi aufgelöst hat, und sobald man salpetrigsaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet sich dann sehr viel Stickstoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüssigkeit noch eine

Stunde lang im Kochen, verbünnt sie dann mit der vierfachen Menge Wassers und gießt so viel Ammoniak hinzu, bis sie gänzlich gesättigt ist. Hierauf wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk versetzt, um die Sauerfleesäure zu fällen, die sich fast immer nur in geringer Quantität erzeugt. Die röthlich gelbe Flüssigkeit wird, nachdem sie filtrirt worden, durch essigsaures Blei gefällt. Der Niederschlag wird dann auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff schwarz färbt. Dieser Niederschlag wird hierauf durch einen Strom dieses Gases, welcher zuvor gewaschen worden, oder auch durch Schwefelsäure zersetzt, welche mit der 6fachen Menge Wassers verbünnt wird.

Die also erhaltene Säure ist gelb gefärbt; man dampft sie bei gelinder Hitze ab. Ist die Auflösung hinreichend concentrirt, so neutralisirt man sie durch Ammoniak und dampft sie dann ab, bis sie zu krystallisiren beginnt. Die Krystalle, welche man erhält, erscheinen schwarz, allein man entfärbt sie durch gereinigte thierische Kohle. Die entfärbte Flüssigkeit wird durch essigsaures Blei aufs Neue gefällt und die eben beschriebene Behandlung wiederholt.

Die saure Auflösung, welche man nun erhält, wird fast bis zur Syrupdicke abgedampft, dann die Concentration unter dem Recipienten der Luftpumpe vollendet. Man muß jedoch dabei Sorge tragen, daß Abdampfen nicht zu weit zu treiben, weil sonst ein Zeitpunkt eintritt, wo die Säure gelb wird; Guérin glaubt, es trete dann eine beginnende Zersetzung ein, dieß scheint mir aber nicht wahrscheinlich zu seyn. In diesem concentrirten Zustande enthält der Rückstand zwei Atome Wasser in zwei Atomen Säure.

Tausend Theile arabisches Gummi, Zucker oder Stärke mit zwei tausend Th. Salpetersäure behandelt, geben ungefähr drei Theile Oxalwasserstoffsäure.

Trommsdorff wendet ein Verfahren an, welches dem oben beschriebenen vorzuziehen ist. Er behandelt den Zucker mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,2 sp. G. Sobald das Gemenge anfängt zu kochen, zieht man das Feuer

zurück und läßt fortkochen, wobei sich viel Gas entbindet. Die Flüssigkeit wird dick und färbt sich hellgelb.

Man verbünnt sie mit Wasser und sättigt sie noch warm mit Kreide. Durch Filtriren sondert man nun den Kreideüberschuß nebst dem oralsauren Kalk von der Flüssigkeit und dampft diese ab, worauf man sie mit concentrirtem Weingeist mischt, der den oralwasserstoffsauren Kalk fällt.

Dieser wird auf einem Tuch gesammelt, im Wasser wieder aufgelöst, mit thierischer Kohle behandelt und filtrirt und hierauf durch essigsaures Blei zersezt. Man erhält nun unlösliches oralwasserstoffsaures Blei; dieses wird wiederum durch Schwefelsäure zersezt, und liefert so freie Oralwasserstoffsäure. Da dieselbe gefärbt ist, so muß man sie durch Natron sättigen, dieses Salz mit Thierkohle behandeln, es auf Neue durch essigsaures Blei fällen und aus dem erhaltenen Salz die Säure zuletzt wieder abscheiden. Auf diese Weise geben acht Unzen Zucker fast eine Unze Säure.

3135. Oralwasserstoffsaure Salze. (Oxalhydrates). Doppeltoralwasserstoffsaures Ammoniak. Es krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen, die sich in zwei Flächen endigen. Es ist farblos, an der Luft unveränderlich und schmeckt schwach sauer. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,22 Theile und bei 100° 24,35 Theile auf. Es ist im kalten Alkohol unlöslich, löst sich aber im kochenden auf. Einer Temperatur von 11° ausgesetzt, wird es gelb und fängt an sich zu zersetzen.

Eine Auflösung von neutralem oralwasserstoffsaurem Ammoniak der Luft ausgesetzt, sezt Krystalle des sauren Salzes ab.

Das neutrale oralwasserstoffsaure Ammoniak ist sehr löslich und nicht fähig zu krystallisiren.

Oralwasserstoffsaures Kali. Wenn man die Oralwasserstoffsäure mit Kalibicarbonat neutralisirt und die Auflösung der Luft aussezt, so bildet sich ein neutral reagirendes Salz, welches in durchsichtigen schiefen und geschobenen Säulen krystallisirt. Läßt man aber, statt diese Säure mit Kalibicarbonat zu neutralisiren, einen sehr kleinen Ueberschuß von Oralwasserstoffsäure, so erhält man ein Salz, wel-

ches in nabelförmigen, durchsichtigen, geschobenen Säulen krystallisirt und das Lackmus röthet.

Oxalwasserstoffsaures Natron. Die Oxalwasserstoffsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren wollen.

Oxalwasserstoffsaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwasserstoffsaures Ammoniak oder Kalk in eine Chlorbariumauflösung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflösungen konzentrirt sind, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, welcher weder sauer, noch basisch reagirt und in viel kaltem Wasser sich auflöst; abgedampft liefert er nur Krusten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man bei freiwilliger Verdunstung einen trocknen Rückstand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwasserstoffsaurer Strontian. Das Neutralsalz wird wie das Barytsalz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften; das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt sind.

Oxalwasserstoffsaurer Kalk. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz bereitet; es ist sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen.

Unterkhalb oxalwasserstoffsaures Zink. Es ist ein weißes Pulver, welches im kalten Wasser unlöslich, im kochenden aber sehr löslich ist. Die Auflösung röthet das Lackmus etwas. Es löst sich in seiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Wasser verdünnte Oxalwasserstoffsäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Wasserstoffentbindung statt und das saure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwasserstoffsaures Blei. Dieses Salz ist farblos und in einem Ueberschusse seiner Säure, im Alkohol und im kalten Wasser unlöslich. Kochendes Wasser löst sehr wenig davon auf, und setzt das aufgelöste Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Krystallisationswasser.

Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird bei 135° gelb. In dieser Temperatur bildet es geschmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden diese Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern sie sich gänzlich. Erhitzt man sie in einer Röhre bis zum Verkohlen, so geben sie einen Rückstand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlassen.

Dralwasserstoffsaures Kupfer. Die Säure löst das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber krystallisirt nicht.

Dralwasserstoffsaures Quecksilber. Das Quecksilberoxyd bildet mit dieser Säure ein fast unlösliches weißes Salz, welches das Lackmus röthet.

Humusäure.

Syn. Ulmin; Ulminsäure; Moderstoff, Torfmaterie. **Franz.** Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Gaussüre, ebendas. IV, 684. Einhof, ebendas. VI, 381. Proust, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendas. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII. 365. Lomig Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendas. VI, 212. Bauquelin, ebendas. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherer's Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kastner's Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenned, ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX. 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

5136. Die Bäume und besonders die Ulmen oder Rüster, namentlich wenn sie alt sind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; sie schwitzen dann eine Flüssigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus einer schleimigen-Substanz und aus kohlensaurem oder essigsaurem Kali besteht. Die Anwesenheit des kohlensauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeschwitzten Stoffe, und es bil-

ches in nabelförmigen, durchsichtigen, geschobenen Säulen krystallisirt und das Lackmus röthet.

Oxalwasserstoffsaures Natron. Die Oxalwasserstoffsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren wollen.

Oxalwasserstoffsaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwasserstoffsaures Ammoniak oder Kali in eine Chlorbaryumauflösung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflösungen konzentrirt sind, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, welcher weder sauer, noch basisch reagirt und in viel kaltem Wasser sich auflöst; abgedampft liefert er nur Krusten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man bei freiwilliger Verdunstung einen trocknen Rückstand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwasserstoffsaurer Strontian. Das Neutralsalz wird wie das Barytsalz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften; das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt sind.

Oxalwasserstoffsaurer Kali. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz bereitet; es ist sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen.

Unterthalb oxalwasserstoffsaures Zink. Es ist ein weißes Pulver, welches im kalten Wasser unlöslich, im kochenden aber sehr löslich ist. Die Auflösung röthet das Lackmus etwas. Es löst sich in seiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Wasser verdünnte Oxalwasserstoffsäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Wasserstoffentbindung statt und das saure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwasserstoffsaures Blei. Dieses Salz ist farblos und in einem Ueberschusse seiner Säure, im Alkohol und im kalten Wasser unlöslich. Kochendes Wasser löst sehr wenig davon auf, und setzt das aufgelöste Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Krystallisationswasser.

Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird bei 135° gelb. In dieser Temperatur bildet es geschmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden diese Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern sie sich gänzlich. Erhitzt man sie in einer Röhre bis zum Verkohlen, so geben sie einen Rückstand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlassen.

Oralwasserstoffsaures Kupfer. Die Säure löst das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber krystallisirt nicht.

Oralwasserstoffsaures Quecksilber. Das Quecksilberoxyd bildet mit dieser Säure ein fast unlösliches weißes Salz, welches das Lackmüs röthet.

Humusäure.

Syn. Ulmin; Ulminsäure; Moderstoff, Torfmaterie. **Franz.** Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Saussüre, ebendas. IV, 684. Einhof, ebendas. VI, 381. Proust, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendas. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII, 365. Lomig Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendas. VI, 212. Bauquelin, ebendas. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherer's Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kastner's Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenned', ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX, 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

5136. Die Bäume und besonders die Ulmen oder Rüster, namentlich wenn sie alt sind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; sie schwitzen dann eine Flüssigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus einer schleimigen-Substanz und aus kohlensaurem oder essigsaurem Kali besteht. Die Anwesenheit des kohlensauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeschwizten Stoffe, und es bil-

det sich eine braune Substanz, die sich mit Kali verbindet. Diese Verbindung wurde an den Ulmen gesammelt und zuerst durch Bauquelin, später aber auch von Klaproth untersucht. Thomson nannte diesen Stoff Ulmin, welchen Namen nachher Braconnot auch der braunen kalihaltigen Substanz gab, welche er künstlich erzeugte. Berzelius änderte diesen Namen in Erdsäure um, weil die Ackerkrumme oder Dammerde mit Alkalien behandelt eine beträchtliche Menge von dieser Säure liefert.

Die Humussäure scheint sich unter sehr verschiedenen Umständen zu bilden. Da man aber die meisten mit der Humussäure verwandten Stoffe nicht sehr sorgfältig miteinander verglichen und untersucht hat, so ist es leicht möglich, daß alle diese braunen Substanzen, welche sich in den Alkalien auflösen und durch Säure wieder daraus gefällt werden, nicht identisch sind, sondern mehrere, wirklich verschiedene Arten bilden.

Diese Stoffe, welche man bisher als identisch betrachtete, bilden sich übrigens in vielen Fällen, wo vegetabilische Substanzen dem Einflusse der Luft und des Wassers ausgesetzt sind, während zugleich Kali, dessen Carbonat oder eine andere kräftige Basis zugegen sind. Holz und Stroh, so wie viele Farbstoffe, erleiden nach und nach an freier Luft diese Veränderung. Dadurch verliert das Holz seine Festigkeit, und der Dünger liefert unter diesen Umständen viel Humussäure an Ammoniak gebunden, welches durch Zersetzung thierischer Stoffe gebildet wird. Das rohe Garn scheint durch Humussäure gefärbt zu seyn, welche offenbar beim Rösten des Flachses gebildet wird. Unter dem Wasser erzeugt sich diese Säure leicht, weil jene Flüssigkeit beständig Luft absorbirt. Auf diese Weise verwandeln sich auch die Pflanzenüberreste nach und nach in Torf, der fast ganz aus Humussäure besteht. In den Braunkohlen findet sich ebenfalls Humussäure, wird aber darin stets von bituminösen Stoffen begleitet. Die kölnische Umbra, welche eigentlich nur eine Art Torf ist, das Heide-land und die Dammerde bestehen größtentheils aus Humussäure. Die Stoffe, welche Berzelius Apotheme nannte, scheinen größtentheils aus humus-sauren Verbindungen zu bestehen. Viele Farbstoffe verwandeln sich unter Mitwirkung von Kali,

Natron und Ammoniak oder deren Carbonaten an der Luft schnell in eine braune Substanz, welche gegen diese Basen die Rolle einer Säure spielt. Durch Wärme wird diese Umwandlung sehr beschleunigt.

Selbst das Holz, wenn es in einem Tiegel mit Wasser im Contact mit der Luft erhitzt wird, bildet humusfaures Kali und die daraus abgeschiedene Humusäure besitzt nach Braconnot alle Eigenschaften derjenigen Humusäure, welche aus den Bäumen ausschwißt.

Durch die Wärme verwandeln sich viele vegetabilische Substanzen in Humusäure. Die Kohlenbrände oder das halbverkohlte Holz und der Ruß enthalten ebenfalls viel Humusäure. Auch in dem rohen Holzeßig und im gebrannten Zucker scheint diese Säure vorzukommen.

Die durch Schwefelsäure verkohlten Pflanzensstoffe bestehen auch größtentheils aus Humusäure.

Endlich bildet sich, wenn man die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen, namentlich das Roheisen mit Schwefel- oder Salzsäure behandelt, oft eine braune in Alkalien lösliche Substanz, welche ebenfalls Humusäure zu seyn scheint.

3157. Diese verschiedenen Verfahungsarten lieferten aber immer nur eine amorphe Säure; Malaguti stellte zuerst Humusäure in krystallinischen Blättchen dar.

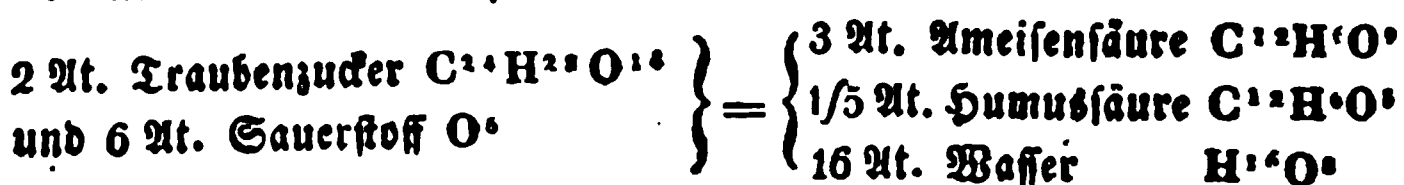
Wenn man im Wasserbad eine Auflösung von Rohrzucker mit sehr wenig Salpetersäure kochen läßt, und zwar in einem Apparat, der so eingerichtet ist, daß der sich kondensirende Dampf wieder in den Rezipienten zurückfallen kann; so bemerkt man nach fünfstündigem Kochen, daß die Flüssigkeit, welche anfangs farblos war, blaßroth geworden ist, und daß sich bräunlich gefärbte Humusäure abgesetzt hat. Führt man mit dem Kochen fort, so wird die Flüssigkeit immer dunkler und es setzt sich immer mehr Humusäure ab. Erhält man die Masse sechzig Stunden im Kochen, so zeigt sich endlich Ameisensäure, welche man in namhafter Menge abscheiden kann.

Stellt man diesen Versuch mit Traubenzucker an, so erhält man dieselben Resultate, nur mit dem Unterschiede, daß die Humusäure sich schon nach vier- bis fünfstündigem Kochen bildet.

Macht man diese Versuche in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure, so bleibt das Resultat noch dasselbe, und es scheint überhaupt, daß jeder oxygenirende Körper, der langsam auf Traubenzucker einwirkt, dasselbe Produkt liefert.

Kocht man Traubenzucker mit chromsaurem Kali oder Silberoxyd, so bildet sich Ameisensäure und Humusäure. Daß doppelt chromsaure Kali und der Indigo liefern dagegen nur Kohlensäure.

Nehmen wir die zuerst von Boullay gelieferte Analyse der Humusäure an, welche später von Fremy und Malaguti mit krystallisirter Säure wiederholt und vollkommen bestätigt wurde, so läßt sich folgende Theorie aufstellen, die als Ausdruck dieser Reaction dient.



Die Humusäure kann mittelst kohlsaurem Kali aus den verschiedenen Substanzen ausgezogen werden, welche oben bereits aufgezählt worden sind. Braconnot empfiehlt folgendes Verfahren. Man erhitzt in einem Silbertiegel gleiche Theile Holzsägespäne oder Lumpen mit Aeskali und etwas Wasser, wobei beständig umgerührt werden muß. Die Masse wird weich und löst sich fast augenblicklich auf, indem sie sich stark aufbläht. Man nimmt nun den Tiegel vom Feuer und fährt fort umzurühren. Würde man bei abgehaltener Luft operiren, so erweicht bloß die Holzfaser ohne Humusäure zu bilden. Die Masse absorbirt den Sauerstoff der Luft, um sich in Humusäure zu verwandeln. Gießt man eine Säure in humussaures Kali, so wird die Humusäure gefällt und kann nun auf einem Filter gesammelt werden. Wirkt Kali in der Hitze auf Holz ein, so wird, noch ehe die Humusäurebildung beginnt, eine eigene Verbindung erzeugt, welche noch näher untersucht werden muß; zugleich entbindet sich Wasserstoffgas.

3138. Die Humusäure ist ganz schwarzbraun. Getrocknet ist sie sehr spröde und bricht leicht in eckige Stückchen. Im Wasser ist sie unlöslich. Aus ihren Auflösungen in Alka-

Man wird sie als Hydrat gefällt und löst sich dann in 1500 Th. kochenden Wassers, in 2500 Th. von 15 oder 18° und 10 Th. Wassers von 0° auf.

Das kalte Wasser wird durch die Humussäure gelb, das kochende aber dunkelbraun gefärbt. In salzhaltigem oder kohlensäurehaltigem Wasser ist sie ganz unlöslich. Die Schwefelsäure löst sie scheinbar ganz unverändert auf, indem sie sich sepiafarben färbt. Durch Wasser wird sie aus dieser Auflösung wieder gefällt. Lackmus wird durch die Humussäure geröthet. Bei der Destillation liefert sie $\frac{1}{2}$ ihres Gewichtes einer farblosen wässrigen Flüssigkeit, welche Essigsäure enthält, ferner wenig öliges Liquidum, welche sich sowohl in Alkohol als in Alkalien auflöst, und es bleibt endlich als Rückstand fast die Hälfte ihres Gewichtes Kohle von bronzehähnlichem Ansehen.

Nach Braconnot giebt die Humussäure in einer gesättigten Auflösung von Gallussäure und Gallerte einen braunen schweren Niederschlag, der sich in überschüssiger Gallerte wieder auflöst. Das mit Humussäure gesättigte Wasser wird durch salpetersaures Blei und Silber fast gänzlich entfärbt, wenn sich braune Niederschläge bilden. Sie wird auch durch salpetersauren Baryt, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaure Thonerde gefällt, wenn das Gemisch mit diesen Salzen eine Zeit lang stehen bleibt. Kaltwasser erzeugt in der Auflösung der Humussäure keine Veränderung; das Kalkpulver entfärbt sie größtentheils. Mit Bleioxyd findet eine vollständige Entfärbung statt.

Die Humussäure ist im Alkohol auflöslich, und bleibt beim freiwilligen Verdunsten desselben in krystallinischen Blättern zurück.

Die Versuche, welche Boullay zur Ermittlung der Zusammensetzung dieser Säure anstellte, scheinen mir alles Verdien zu verdienen. Nach ihm enthält ein Mischungsgewicht derselben

60 At. Kohlenstoff	2295,6	oder	57,64
30 At. Wasserstoff	187,2		4,70
15 At. Sauerstoff	1500,0		37,56
	3982,8		100,0

Die Humusssäure spielt eine wichtige Rolle im Dünger, in der Ackerkrumme und im Heideiland. Sie wirkt wahrscheinlich als kräftiges Düngungsmittel, entweder im freien Zustand, oder als lösliches humussaures Ammoniak, oder selbst als Kalksalz.

Das humussaure Ammoniak, welches man bereitet, indem man hydratische Humusssäure im Ueberschusse mit Ammoniak digerirt, kann als Tuschfarbe angewendet werden und giebt verschiedene Nuancen von Sepiabraun.

Nach Braconnot liefert Flugruß vermöge seines Humusssäuregehaltes durch Vermischung mit Wasser und etwas gelöschtem Kalk ohne Feimzusatz eine braune Substanz, welche in der Tapetenfabrikation als Farbe zum Grundiren angewendet werden kann.

Die löslichen humussauren Salze können auch als Farbe auf Wolle, Seide und Baumwolle angewendet werden und geben auf den mit Alaun gebeißten Zungen ein Fahlroth.

Gallertsäure.*

Syn. Pectische Säure, Pflanzengallerte.
Lat. Acidum pecticum. Franz. Acide pectique.

Bauquelin Ann. de Ch. V, 100; VI, 282. Ann. de Ch. et Ph. XLI, 46. Papen, J. de Pharm. X, 390. Braconnot, Schweigg. J. XLIV, 141 und XLV, 400. Guibourt, ebendas. XLIV, 136. Santen, Poggend. Ann. IX, 117.

3139. Der Name dieser Säure bezieht sich auf die Eigenschaft derselben, eine voluminöse Gallertmasse zu bilden, entweder für sich allein als Hydrat, oder wenn sie an Basen gebunden wasserhaltige Salze bildet. Die Gallertsäure ist eine farblose und geschmacklose Gallertmasse, die schwach sauer reagirt, im Alkohol unlöslich und im Wasser, besonders im kalten nur sehr wenig löslich ist. Gelinder Hitze ausgesetzt, trocknet sie allmählich ein, indem sie ihr Volum sehr bedeutend vermindert. Die Säure selbst, so wie ihre Salze können eine ungeheure Menge Wasser zurückhalten, ohne ihren festen Aggregatzustand zu verlieren. Diese Eigenschaft der

Gallertsäure und ihrer auflösblichen Salze wird auch durch die Zugabe von Zucker gesteigert.

Bei der Destillation liefert die Gallertsäure viel brenzliches Del und hinterläßt einen bedeutenden Rückstand von Kohle. Ammoniakalische Produkte entwickeln sich nicht, was beweist, daß sie keinen Stickstoff enthält. Durch Schwefelsäure wird die Gallertsäure geschwärzt unter Entbindung von schweflichter Säure; die Salpetersäure verwandelt sie in Sauerkleesäure und Schleimsäure. Schmelzendes Kali erzeugt ebenfalls Sauerkleesäure. Die Auflösung der kohlensauren Alkalien wird bei gelinder Erwärmung sehr leicht durch die Gallertsäure zersetzt, wobei sich Kohlensäure entbindet.

In den Pflanzen existiren zwei Substanzen, welche beide die Grundlage aller Gallertarten bilden, die aus den verschiedenen Theilen der Pflanzen ausgezogen werden können.

Die eine dieser Substanzen ist die Gallertsäure, welche sich nach Braconnot in den Runkelrüben, Möhren, gewöhnlichen Rüben, den Wurzelknollen der Dahlia und der Erdäpfel finden; ferner in den Wurzeln der Phytolacca, der Storzoneren, der Gichtrose, der knolligen Phlomis, des Ampfers und der knolligen Spierstaude; in den Zwiebeln, in den Blättern und Stängeln der krautartigen Pflanzen; in den Rinden fast aller Bäume, welche sie oft ganz farblos liefern, wie z. B. des Hokundera; zuweilen aber auch mit einem rothen Farbstoff gemengt, wie im Kirschbaum, Ahorn und der Haselstaude; in dem Obst, als in den Äpfeln, Birnen, Zwetschgen und den Nektarbitaceen; im Getreide und endlich in den Sägespänen.

Die andere Substanz wurde von demselben Chemiker Pectin genannt. Sie existirt in den Stachelbeeren und in den meisten Früchten, so wie in den Rinden fast aller Bäume. Selten ist irgend ein Pflanzentheil ganz frei von der einen oder andern dieser beiden Substanzen. Das Pectin kann sehr leicht in Gallertsäure übergehen, namentlich bewirken die Alkalien diese Umwandlung augenblicklich. Da man das Pectin erst nach der Gallertsäure kennen gelernt hat, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß viele Pflanzen oder Pflanzentheile, in welchen man diese Säure zu finden glaubte, viel

leicht nur Pectin enthalten. Jedenfalls heischt die nahe Beziehung, in welcher beide zu einander stehen, die gemeinschaftliche Betrachtung derselben. Will man die Gallertsäure ganz leicht darstellen, so reibt man die Rüben oder Möhren mit einem Reibeisen zu Brei; man preßt den Saft aus und wäscht ihn zuletzt noch mit Wasser aus, indem man den Brei in einen Sack bringt. Würde man gypshaltiges Wasser anwenden, so bildet ein Theil der Gallertsäure eine im Wasser oder in kohlensauren Alkalien unlösliche Verbindung; diese aber läßt sich leicht wieder zersetzen mittelst eines kleinen Ueberschusses von kohlensaurem Natron, welches man dem Waschwasser zugebt. Ist der Brei gehörig ausgewaschen, so zerrührt man ihn mit der 6 bis 8fachen Menge Wassers und setzt ungefähr ein Zehntel seines Gewichtes krystallisirtes kohlensaures Natron oder ein Fünfzigstel Alkali zu. Man läßt hierauf die Masse eine halbe Stunde kochen, filtrirt dann die kochende Flüssigkeit und fällt die Gallertsäure mittelst einer Säure; das Auswaschen derselben aber ist sehr schwierig. Man zersetzt daher lieber das gallertsäure Alkali durch sehr mit Wasser verdünntes Chlorcalcium; das erhaltene unlösliche Kalkpectat wird ausgewaschen und mit Wasser gekocht, dem zuvor etwas Salzsäure zugegeben worden, welche das Kalksalz zersetzt und die Gallertsäure frei macht. Zuletzt wird die abgeschiedene Säure noch mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Eigenschaft der Gallertsäure, von selbst eine Gallerte zu bilden, welche, indem sie ganz geschmacklos ist, ein sehr beträchtliches Quantum Wasser zurückhält, macht sie zu verschiedenen nützlichen Anwendungen geeignet. Setzt man nämlich zu dieser Substanz wohlschmeckende Stoffe, so liefert sie sehr erfrischende, angenehme Gelées, die sich ganz zum Genuße für Kranke eignen. Wir führen zu dem Ende das von Braconnot zur Bereitung der Gelées aus Gallertsäure gegebene Rezept hier an. Man nimmt 1 Th. gelatinöse Gallertsäure und 3 Th. destillirtes Wasser, gießt nach und nach so viel schwache Kali- oder Natronauflösung zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; hierauf erhitzt man dieselbe und fügt drei Theile Zucker hinzu, wovon ein

Theil auf einer Zitrone abgerieben worden, dann noch etwas verdünnte Salzsäure und rührt die Masse um, die nun bald eine süße, mit Zitronenessenzaromatisirte Gelee liefert. Ganz auf ähnliche Weise kann man Vanille-, Orangeblüthen-, Kirschen-, Muskat-, Zimmt-, Rosen-Gelee etc. bereiten. Der mit Gewürzen versetzte Weingeist bildet mit gezuckertem gallertsaurem Kali ebenfalls angenehm schmeckende Gelees. Die Gallertsäure kann auch zu Limonaden und zu gelatinösen Konserven nützlich verwendet werden. Alle diese Präparate sind jedoch dem Schimmel unterworfen, werden dagegen aber nicht sauer. Sie lassen sich bei allen Vergiftungsfällen als erweichende Gegengifte anwenden. Aus den Eigenschaften der gallertsauren Salze ergibt sich, daß die auflösliehen fähig sind, die verderbliche Wirkung gewisser Mineralgifte und besonders der Blei-, Kupfer-, Zink-, Spießglanz- oder Quecksilbersalze aufzuheben. Allein so wirken sie nicht bei Vergiftungen durch Aethersublimat, salpetersaures Silber oder Brechweinstein, denn die durch diese Salze gebildeten Niederschläge sind in überschüssiger Gallertsäure merklich auflöslich.

Gallertsäure Salze oder Pectate (Pectates.) Gallertsaures Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser löslich, allein sie werden selbst durch Salze im gallertförmigen Zustand gefällt, welche gar nicht auf sie einwirken. Kali und Natron liefern nach Braconnot mit den Auflösungen derselben einen aus basischen Pectaten dieser Basen bestehenden Niederschlag. Das Ammoniak wirkt nicht so und kann durch Alkohol aus dem neutralen Pectat abgeschieden werden. Das neutrale Ammoniakpectat wird durch Trocknen sauer, und erlangt nachher, im Wasser seinen gelatinösen Zustand wieder. Diejenigen Basen, deren Carbonate im Wasser unlöslich sind, bilden auch mit Gallertsäure unlösliche Verbindungen. Das beste Verfahren, sie rein darzustellen, ist, wenn man sie aus neutralem gallertsaurem Ammoniak durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet. Einige dieser Pectate sind etwas in den Solutionen gallertsaurer Alkalien auflöslich, wie z. B. das Antimon-, Quecksilber-, und Silberpectat, bei gallertsaurem Zink, Blei und Kupfer findet dieß nicht statt.

Gallertsaures Kali. Das neutrale Kalipectat erscheint nach dem Austrocknen als eine zersprungene gummiähnliche Masse. Es löst sich langsam im kalten Wasser auf und ist ganz geschmacklos. Wird es auf eine dunkelrothglühende Platte geworfen, so verwandelt es sich in humussaures Kali. In noch höherer Temperatur bläht es sich stark auf und hinterläßt dann ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Dieses Salz bildet, wie bereits erwähnt, mit dem Kali selbst wieder ein weniglösliches basisches Salz, indem seine Auflösungen durch Kaliumsalz gefällt werden. Daraus erklärt sich, warum bei der Bereitung der Gallertsäure durch Aetzkali, es durchaus erforderlich ist, einen Kalüberschuß zu vermeiden. Das Kalipectat besteht in 100 Th. aus 65 Gallertsäure und 15 Kali. Das Atomgewicht der Gallertsäure scheint demnach 3343 zu seyn; da aber dieses Salz gewiß noch Wasser enthält, so ist wahrscheinlich dieses Gewicht etwas zu groß angenommen, in welchem Falle es 3000 sein würde.

Gallertsaures Kupfer. Im hydratischen Zustand stellt es sich in gelatinösen grünen Klümpchen dar, auf welche weder das kalte oder warme Wasser, noch die schwache Essigsäure einwirken. Die verdünnte Salpetersäure bemächtigt sich der Basis und macht die Gallertsäure frei. Auf gleiche Weise wirken die übrigen starken Säuren. Aetzkali bemächtigt sich eines Theils dieser Säure, indem sie ein basisches Pectat hinterläßt.

Pectin. (Pectine.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 266 u. L. 381.

3140. Wir zählen hier, wie bereits erwähnt, eine neutrale Substanz auf, welche zu der Gallertsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Kastaniensäure zu dem Saponin, oder vielleicht die Stearlsäure zu dem Stearin.

Es würde der organischen Chemie ein wesentlicher Dienst geleistet werden, durch eine gründliche Untersuchung des Pectins und der Gallertsäure, wodurch gezeigt werden könnte, auf welche Weise die erste sich in die zweite verwandelt;

dem offenbar gehören diese beiden Körper einer Gruppe an, welche wahrscheinlich noch sich vergrößern dürfte.

Seit langer Zeit schon weiß man, daß die Früchte eine gallertartige Substanz enthalten, allein deren Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht worden. Bauquelin, der sie in der Rohrcaste (*Cassia fistula*) und in den Tamarinden fand, glaubte in der letzten Zeit, daß sie sich nicht wesentlich von der Gallertsäure unterscheide. Jöhn dagegen hielt sie für identisch mit dem Bassorin. Guibourt nannte ein aus dem gegohrenen Saft der Stachelbeeren erhaltenes Produkt Grossulin, und glaubte es sey dasselbe durch eine Veränderung dieses Saftes entstanden.

Der gallertähnliche Stoff kann aus allen Früchten mittelst Weingeist ausgeschieden werden, der denselben in Gallertform fällt. Man erhält aber z. B. aus frisch ausgepressten Stachelbeeren nur ein geringes Quantum, wenn man den Weingeist spart; läßt man aber das Gemenge einen oder zwei Tage ruhig stehen, so gerinnt alle darin enthaltene schleimige Substanz zu einer zitternden Gallertmasse, welche nur allmählig ausgebrüht und mit verdünntem Weingeist gewaschen werden darf, um den Gallertstoff ziemlich rein zu liefern.

Getrocknet erscheint er in durchscheinenden häutigen Stücken, welche der Hausenblase sehr ähnlich sind. Wird die also getrocknete Gallerte in die ungefähr hundertfache Menge kaltes Wasser gelegt, so schwillt sie allmählig außerordentlich auf, und wird zuletzt gänzlich darin aufgelöst; indem sie eine gleichartige, dem Stärkelfleister ähnliche Gallerte bildet, ohne jedoch das Iod blau zu färben.

Kochendes Wasser scheint weniger als kaltes Wasser auf das getrocknete Pectin einzuwirken. Es löst sich bis zu einem gewissen Punkte auch in sehr schwachem kochenden Weingeist auf. Ist diese Gallertsubstanz vollkommen gereinigt, so röthet sie das Lackmus nicht. Die lebenden Eigenschaften des arabischen Gummi's entbehrt sie fast ganz.

Ein Hauptcharakter dieser Substanz ist, daß sie gänzlich und fast augenblicklich schon durch die kleinste Menge eines fixen Alkali's in Gallertsäure verwandelt wird. Auch das

Kohlensaure Kali verwandelt diese Substanz in Gallertsäure; dagegen entbehren das kohlensaure Natron, so wie das konzentrirte Ammoniak diese Eigenschaft.

Setzt man Kali oder Natron im Ueberschusse zu einer Pectinauflösung, so wird diese Schleimsubstanz gänzlich so gleich als basisches Alkali-Pectat gefällt.

Das Kaltwasser kann diesen Gallertstoff wenigstens zum Theil in Gallertsäure verwandeln.

Durch die auflösliehen Baryt- und Strontiansalze, durch essigsaures Blei, salpetersaures Kupfer und Quecksilber, schwefelsaures Nickel und endlich durch Chlorkobalt wird das Pectin als eine Gallertmasse gefällt, welche sich in verdünnter Salpetersäure auflöst. Galläpfelaufguß verändert sie dagegen nicht.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert sie, ohne zu schmelzen, Brenzöl und ein saures Produkt, in welchem Braconnot kein Ammoniak fand.

Es bleibt als Rückstand viel Kohle, welche beim Verbrennen eine gelbliche Asche liefert, die aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk besteht.

Wird das Pectin durch Salpetersäure behandelt, so liefert es Schleimsäure und Dralsäure, aber kaum Spuren von Bittergelb.

Wird Salzsäure mit einer Auflösung dieser schleimigen Substanz erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit schön roth und es bildet sich ein flockiger rother Körper, der in Ammoniak unauflöslich ist.

Braconnot fand diese Substanz, die er näher untersuchte und Pectin nannte, in den Pflaumen, Aepfeln, Aprikosen und andern Früchten. Noch ist keine Analyse davon geliefert worden, welche übrigens ein großes Interesse darbieten würde. Man müßte versuchen, ob diese Substanz sich mit Bleioxyd verbinden könnte, denn es wäre möglich, daß dieses Oxyd sich mit dem Körper verbinde, ohne daß er wie durch Kali und Natron in Gallertsäure verwandelt würde. Die richtige Verwandlung des Pectins in Gallertsäure läßt vermuthen, daß das Pectin nur eine isomerische Modifikation

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig statt.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyse erhielt man für seine Mischung folgende Formel:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	37,97
8 At. Wasserstoff	50,00		12,40
2 At. Sauerstoff	200,00		49,63
	<u>403, 5</u>		<u>100,00</u>

Die Dichtigkeit des Holzgeistdampfes stimmt mit dieser Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

4 Vol. Kohlenstoff	1,6864
8 Vol. Wasserstoff	0,5504
2 Vol. Sauerstoff	2,2052
	<u>4,4420</u>
	<u>4</u> = 1,1105

Demnach enthält jedes Volum Holzgeist ein Volum Kohlenstoff, zwei Volume Wasserstoff und ein halbes Volum Sauerstoff. Sieht man den Holzgeist für ein Methylen-Bihydrat an, so würde er ein Volum Wasserdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet sind, oder sonach wäre jenes zusammengesetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Wasser	225,00	55,83
	<u>403,05</u>	<u>100,00</u>

Der Holzgeist verhält sich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer schlecht verkorkten Flasche sich befindet; bringt man aber den Holzgeistdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder sogenanntem Platinschwarz zusammen, so entwickelt sich viel Wärme und Ameisensäure wird gebildet, während der Weingeist unter gleichen Umständen, wie bekannt, sich in Essigsäure verwandelt.

Am leichtesten geht dieser Versuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit destillirten Wasser gefüllten Teller stellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinschwarz und stellt den Holzgeist in einem gewöhnlichen Rechglas mit dem Platinschwarz zugleich unter dieselbe Glocke. Der Holzgeistdampf verbreitet sich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maasse statt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Be-

in einer Glasröhre über der Weingeistlampe geschmolzen, so erweicht sie und verfohlt sich, indem ein weißer Rand zurückgeht, während zugleich eine fein krystallinische feste Masse sich absetzt. Die sublimirten Produkte schmecken nicht mehr bitter und enthalten kein Ammoniak.

Die Schwefelsäure löst die Caincasäure auf und verfohlt sie sogleich. Die Salzsäure bewirkt ebenfalls eine Auflösung, erstarrt aber sogleich wieder damit zu einer gallertartigen Masse, welche sich im Wasser in weiße durchscheinende Flocken verwandelt, während der bittere Geschmack gänzlich verschwindet. Auf gleiche Weise verhält sich die Salpetersäure, und erzeugt bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung eine gelbe bittere Substanz, ohne eine Spur von Sauerflensäure. Im verdünnten Zustand löst sowohl die Salzsäure als die Salpetersäure kaum eine Spur von Caincasäure auf. Die concentrirte Essigsäure löst sie schon in der Kälte auf und verwandelt sie unter Mitwirkung der Wärme in eine geschmacklose gelatinöse Masse.

Mit Kalk, Ammoniak, Baryt und Kalk bildet die Caincasäure neutrale, im Wasser und Alkohol lösliche Salze. Die starken Säuren fällen daraus die Säure wieder; ihre wässrigen Auflösungen krystallisiren nicht. Das Kaltwasser bildet in der Auflösung von neutralem caincasäurem Kalk einen reichlichen Niederschlag eines basischen, in kochendem Alkohol löslichen Salzes, woraus es sich aber beim Erkalten wieder in großen, weißen, sehr alkalischen Flocken absetzt.

Nach Liebig ist die Caincasäure zusammengesetzt aus

Kohlenstoff . . .	57,38
Wasserstoff . . .	7,48
Sauerstoff . . .	35,14
	<hr/> 100,00

Im krystallisirten Zustand enthält sie außerdem noch 9 Prozent Wasser, das sie bei 100° wieder verliert. Die wasserhaltige Säure würde demnach zusammengesetzt seyn aus

15 At. Kohlenstoff . . .	57,4
12 At. Wasserstoff . . .	7,5
3,5 At. Sauerstoff . . .	35,0
	<hr/> 99,9

reagiren beide nur schwierig und langsam auf einander. Man muß die Substanz sehr oft in einem Strom von Chlor destilliren, so daß die Bildung von Salzsäure endlich nicht mehr statt findet.

Durch die Einwirkung des Chlors erhält man zwei ihrer Flüchtigkeit nach sehr verschiedene flüssige Produkte; das minder flüchtige verbindet sich mit Ammoniak und bildet einen krystallisirbaren Körper.

Destillirt man eine Auflösung von Chlorkalk mit Holzgeist, so erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch ist ebenso leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Wasser auf, bekantirt dann die Flüssigkeit sorgfältig und giebt sie mit einer Unze Holzgeist in eine Retorte und erhitzt diese. Die Reaction beginnt bald und man erhält in dem Rezipienten eine ölige Flüssigkeit, welche unreines Chloroform ist. Dieses wird von dem darüber stehenden Wasser durch Bekantiren getrennt, und nachdem man es hierauf einige Zeit lang mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt hat, rectificirt man es über fein pulverisirten Aßbaryt.

Die Säuren wirken auf den Holzgeist ganz eigenthümlich ein, wie im Folgenden ausführlich gezeigt werden wird. Die oxydirenden Säuren, wie z. B. die Salpetersäure, wirken auf den Holzgeist, im Vergleich zu der Reaction, welche sie auf den Weingeist üben, nur sehr schwach ein. Man kann ein Gemenge von gewöhnlicher Salpetersäure und Holzgeist miteinander destilliren, ohne daß beide auf einander einwirken, außer gegen Ende der Destillation.

Die reine Salpetersäure hat dagegen in der Wärme eine sehr lebhaftere Wirkung auf diesen Körper. Es bildet sich eine Menge salpetrigsaurer Dämpfe und viel Ameisensäure.

Der Holzgeist löst Kalk und Natron auf. Diese Auflösungen verhalten sich wie diejenigen, welche der Alkohol liefert; sie färben sich an der Luft.

Der Baryt übt eine ganz besondere Wirkung. Höchst concentrirter Holzgeist erhitzt sich immer stark, wenn man ihn mit dieser Basis in Berührung bringt; er löst sie auf und bleibt

Strychnosäure Natrium wird in viel kochendem Wasser aufgelöst, schnell filtrirt und die Auflösung mit essigsaurem Blei versetzt; das gefällte Strychnosäure Blei wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die durch dieses Verfahren erhaltene Auflösung von Strychnosäure liefert beim Abdampfen einen bräunlichen Syrup, aus welchem die Säure sich in harten krystallinischen Körnern absetzt. Sie schmeckt sehr zusammenziehend und sauer und löst sich in Wasser und Alkohol auf.

3111 Strychnosäure Salze oder Strychnate (Strychnates.) Das Strychnosäure Kali und Natrium sind im Wasser und Alkohol sehr löslich. Auch das Barytstrychnat löst sich leicht im Wasser auf und setzt sich daraus wieder als Kalischwammähnlicher Auswuchs ab, wenn man die Auflösung abdampft.

Die Eisen-, Quecksilber- und Silbersalze erleiden durch neutrales Strychnosäures Ammoniak keine Veränderung. Dieses Salz aber färbt die Kupfersalzlösungen und nach einiger Zeit bildet sich daraus ein hellgrüner im Wasser wenig löslicher Niederschlag, welchen Pelletier und Gaventon als ein charakteristisches Zeichen von der Gegenwart der Strychnosäure ansehen.

Pilzsäure.

Synon. Lat. Acidum fungicum. Franz. Acide fungique.

Braconnot, Ann. de Chim. et Ph. LXXIX, 265 u. LXXXVII, 237.

3143. Braconnot fand diese Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Milchsäure hat, in vielen Pilzen und gewöhnlich mit Kali verbunden.

Kocht man den Saft aus dem Schwamm des Rußbaums, filtrirt und dampft ihn ab und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so hinterläßt dieser pilzsaures Kali. Man löst es im Wasser auf und erzeugt durch doppelte Wahlverwandschaft pilzsaures Blei. Letzteres Salz wird durch Schwefelsäure zerlegt, welche mit der zehnfachen Menge Wassers

verdünnt worden. Hierauf sättigt man die Pilzsäure durch Ammoniak und reinigt dann das erhaltene Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Man verwandelt es nun aufs Neue in pilzsaures Blei und scheidet daraus wiederum die Säure, entweder mittelst verdünnter Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoffgas ab.

Die Pilzsäure schmeckt sehr scharf, krystallisirt nicht und ist zerfließlich.

Pilzsaure Salze oder Fungate (fungates). Das pilzsaure Kali und Natron sind im Wasser sehr löslich, aber im Alkohol unlöslich und krystallisiren nicht. Das Ammonialsalz dagegen krystallisirt leicht, wenn es einen Säureüberschuß enthält, und zwar in 6seitigen Säulen, welche in der doppelten Gewichtsmenge Wassers von 18° auflöslich sind. Der pilzsaure Baryt, Kalk und das Magnesiakungat krystallisiren. Das Barytsalz erfordert die fünfzehnfache und das Kalksalz die achtzigfache Wassermenge zur Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das Thonerde- und Manganfungat trocknen zu gummiähnlichen Massen ein. Das pilzsaure Zink krystallisirt in vierseitigen Säulen. Das Blei- und Silberfungat ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in einem Säureüberschuß leicht auf.

Equisetsäure. (Acide equisetique.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 10.

3144. Braconnot fand die Equisetsäure mit Magnesia verbunden nebst sehr geringen Mengen von Kali und Kalk in den gewöhnlichen Schachtelhalmen (*Equisetum fluvatile*). Wahrscheinlich existirt sie auch in andern Schachtelhalmarten.

Der ausgepreßte Saft der grünen Schachtelhalme wird zur Syrupsdicke abgedampft und die während der Operation sich absetzenden Salze werden herausgenommen. Der erhaltene Syrup wird mit kochendem Alkohol behandelt, und der Rückstand im Wasser aufgelöst; zu der Auflösung giebt man so lange essigsauren Baryt, bis sich kein phosphorsaurer Baryt mehr niederschlägt. Man sondert nun die Flüssigkeit vom Niederschlage und gießt essigsaures Blei hinzu, wodurch sich unlösliches equisetsaures Blei bildet, welches

entweder durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff gesättigt wird. Die saure Flüssigkeit, die man nun bis zur Symplicke abkühlt, liefert beim Erkalten Krystalle von Equisetsäure. Die kleine Menge des damit gereinigten phosphorsäuren Baryts mit Salzsäure wird darauf abgetrieben, indem man sie in Alkohol auflöst. Um endlich den Symplicke abzuscheiden, gießt man, nach der wässrigen Auflösung der Säure etwas salpetersaures Blei, welches jenen fällt. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und essigsäures Blei zugesetzt, um wieder reines equisetsäures Blei zu erzeugen. Man darf jetzt aus dem sich überstehenden equisetsäuren Blei die Säure abschreiben.

Die Equisetsäure krystallisirt in strahlenförmig ausstrahlender gruppirten Nadeln, welche unbeständig sind. Sie schmilzt leicht, jedoch minder stark als die Weinsäure. Im Wasser und Weingeist löst sie sich minder leicht auf als diese. Wird die wässrige Auflösung durch Abdampfen etwas concentrirt, so giebt sie krystallinische Krusten, welche sich, sobald man sie zerbricht, immer wieder erneuern. In der Hitze schmilzt sie anfangs und gießt sich dann, wobei ein Aufblähen statt findet, in eine saure nicht krystallisirbare Flüssigkeit nebst etwas brenzlichem Oel.

Equisetsäure Salze oder Equisetate (Equisetates). Das equisetsäure Kali und Natrium sind zerfließlich und krystallisiren nicht; dagegen ist das Ammoniak-equisetat krystallisirbar. Der equisetsäure Baryt ist leicht löslich und wenn die Auflösung abgedampft wird, hinterläßt er einen weißen erdähnlichen Rückstand. Die Equisetate vom Kalk, Magnesia und Zink sind im Wasser sehr löslich und geben beim Abdampfen gummiartige Massen, welche an der Luft unveränderlich sind. Alle hier aufgeführten equisetsäuren Salze sind im Alkohol unauflöslich. Die Equisetsäure fällt die Eisenoxydsalze nicht, giebt aber mit Eisenoxydsalzen Niederschläge. Equisetsäures Blei und Quecksilberoxydul sind im Wasser und in der Essigsäure unlöslich, lösen sich aber in Salpetersäure auf. Das essigsäure Blei und das salpetersäure Quecksilberoxydul bilden mit der wässrigen Auflösung der Säure weißliche Niederschläge, welche sich in einem Ueberschusse von

Salpetersäure auflösen. Ist die Equisettsäure rein, so trübe sie weder salpetersaures Blei noch Silber; während diese Salze aber durch equissetsaurer Kalk gefällt werden. Auf gleiche Weise verhält sich Zinnchlorür. Das Kupferequisetate ist fast unlöslich; man erhält es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft. Wird es aus verdünnten Auflösungen gefällt, so ist der erhaltene Niederschlag krystallinisch körnig und sehr schön glänzend bläulich grün.

Unter allen Säuren, welche ich, weil sie noch nicht hinreichend genau gekannt sind, ohne bestimmte Ordnung in diesem Kapitel hier aufführe, ist gewiß die Equisettsäure einer ganz besondern Aufmerksamkeit werth. Sie steht der Weinsäure oder Oxalsäure so nahe, daß eine Analyse derselben, die ihre Natur näher bestimmte, gewiß zu interessanten Resultaten führen würde.

Grünsäure. (Acide verveux und verdique.)

Runge, Resultate chemischer Untersuchungen der Eynareen, Eupatorinen, Radiaten etc. Breslau 1828.

3145. Runge fand in vielen Pflanzenfamilien eine Säure, welche er Grünsäure nennt, wegen der Eigenschaft, sich an der Luft grün zu färben, indem sie eine andere mehr sauerstoffhaltige Säure bildet. Berzelius schlug vor, die erste dieser Säuren grünliche Säure (Acide verveux) zu nennen, und dagegen den Namen Grünsäure derjenigen zu geben, welche durch Absorption von Sauerstoff aus der ersten Säure sich bildet.

Die grünliche Säure findet sich in den Einarocephalen, Eupatorinen, Eichoreen, Valerianeen, Caprifollen und in mehreren Umbelliferen und Plantagineen. Man nimmt hierzu die Wurzel der Scabiosa succisa, die man pulverisirt, nachdem sie zuvor von den Fasern befreit und getrocknet worden, und zieht sie mit Alkohol aus. Die Flüssigkeit wird concentrirt und Schwefeläther dazu gegeben. Die hierdurch gefällten Flocken werden im Wasser wieder aufgelöst und zu dieser Auflösung effigsaures Blei gegeben, welches einen Niederschlag liefert, der durch Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die grünliche Säure wird nun frei und bleibt im Wasser

1 Mol. Methylen . . . 0.4001
 1 Mol. Salzsäure Gas . . 1.2474
 1 Mol. Wasser . . . 1.8016

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann also auf folgende Weise festgestellt werden:

4 Mol. Kohlenstoff . . .	152.05	oder 21.47
6 Mol. Wasserstoff . . .	107.80	oder 15.54
2 Mol. Chlor . . .	44.25	oder 6.39
1 Mol. Stickstoff . . .	178.05	oder 25.12
1 Mol. Salzsäure . . .	65.12	oder 9.38
	633.26	100.0

Wird das salzsaure Methylen der Rothglühbirne angesetzt, so zerfällt es sich vollkommen. Der Versuch wird also gemacht, daß man das Gas zerlegt, um es zu waschen, durch eine Woulfsche Flasche leitet, und dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium streichen läßt, um es zu trocknen; dieses wird es dann durch eine glühende Porzellanröhre getrieben, in der es sich zerlegt. So lange die Röhre nicht roth glüht, findet keine Zersetzung statt; sobald aber die Hitze bis zur Rirschrothglut steigt, zerfällt sich das salzsaure Methylen in Salzsäure und ein kohlenhaltiges Gas. Die Porzellanröhre bedeckt sich mit einer dünnen Kohlenschicht.

Es würde ganz vergeblich seyn, das quantitative Verhältniß zwischen Salzsäure und dem kohlenhaltigen Gas zu suchen, denn man weiß, daß in einem mit Korkpfropfen versehenen Apparat die Salzsäure in verschiedenem Verhältniß absorbiert wird, und zwar in so bedeutender Menge, daß das quantitative Verhältniß dadurch gänzlich verändert wird.

Wenn das Gas von Salzsäure durch Schütteln mit Wasser gereinigt worden, so bleibt zuweilen noch etwas salzsaures Methylen zurück, welches man mit noch mehr Wasser wegschaffen kann. Man muß das Gas daher so lange waschen, bis es beim Verbrennen keine Salzsäure mehr liefert.

Das also gereinigte Kohlenwasserstoffgas brennt mit weißer Flamme und giebt bei der Detonation ungefähr ein dem seinigen gleiches Volumen Kohlenäure, wozu fast $1\frac{1}{2}$ Volume Sauerstoff erforderlich sind. Das Chlor wirkt im Schab

+++++

Kapitel VII.

Methylen und dessen Verbindungen.

3146. Die Körper, welche wir nun studiren wollen, besitzen viele Eigenschaften, welche sie dem Ammoniak nahe stellen; sie unterscheiden sich wesentlich von den oben betrachteten Säuren, denn sie spielen die Rolle sehr kräftiger Basen. Ihre einfachere Mischung, es sind nämlich Kohlenwasserstoffe, würde uns berechtigt haben, sie in diesem Buche an die Spitze der organischen Verbindungen zu stellen; in gewisser Beziehung würden sie auch dort eine geeignetere Stelle gefunden haben, denn die nähere Betrachtung derselben giebt viel Aufschluß über die Zusammensetzung der Säure selbst.

Wir werden zeigen, daß diese Kohlenwasserstoffe saure Salze bilden, welche alle bekannten Eigenschaften der organischen Säuren besitzen. In Folge dieses Vergleichs habe ich schon 1828 in meinen Vorlesungen am Collège de France die Ansicht auszusprechen gewagt, daß die organischen Säuren als saure Salze betrachtet werden könnten, welche Kohlenwasserstoffe von verschiedener Mischung zur Basis haben. Durch die neuern Versuche Mitscherlichs, von denen weiter unten die Rede seyn wird, wurde auch dargethan, daß die Benzoesäure wirklich als ein Bicarbonat des Doppelkohlenwasserstoffs (494) betrachtet werden kann. Ohne nun gerade diese Meinung zu schnell anzunehmen, erlaube ich mir doch zu bemerken, daß sie wenigstens als Beweis dient, daß ein berühmter Chemiker keinen Grund dazu hatte, diese Ansicht, die ich immer noch zu vertheidigen mir getraue, als ungereimt zu erklären. (Berzelius *Traité de Chimie* V, 18.)

Nach der Ansicht von Berzelius ist eine organische Säure ein Körper, von dessen Natur man sich schon einen richtigen Begriff machen kann, wenn man bloß die bisher aufgezählten Eigenschaften derselben berücksichtigt. Ich bin jedoch anderer Meinung, denn wenn man auch fortfährt die

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder 8,85
6 At. Wasserstoff	37,50	2,12
2 At. Jod	1579,50	89,23
	<u>1770,05</u>	<u>100,00</u>
1 At. Methylen	178,05	oder 10,06
1 At. Jodwasserstoffsäure	1592,05	89,94
	<u>1770,05</u>	<u>100,00</u>

Methylensalze gebildet durch die Sauerstoffsäuren.

3152. Läßt man die Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist einwirken, so werden zweierlei Produkte erzeugt. Die ersten sind wahre Neutralsalze und entsprechen den aus Alkohol gebildeten zusammengesetzten Aetherarten. Die andern entsprechen als wirkliche Säuren der Schwefelweinsäure oder der Phosphorweinsäure.

Die ersten sind vollkommen neutral und können leichter bereitet werden als die entsprechenden Produkte aus Alkohol. Sie enthalten ein Atom Methylen, ein Atom Säure und zwei Atome Wasser. Sie sind flüchtiger und beständiger als die ähnlichen Alkoholprodukte.

Um die Theorie dieser Verbindungen fest zu stellen, darf man nur eine einzige ganz speziell untersuchen, und zu dem Entzweck haben wir hier vorzugsweise eine ganz neue gewählt, nämlich das neutrale schwefelsaure Methylen, welches kein Analogon in der Reihe des Alkohols hat, wenigstens in dem reinen Zustand, in welchem es dargestellt worden.

3553. Schwefelsaures Methylen. Am einfachsten erhält man diese Verbindung, wenn ein Theil Holzgeist mit 8 bis 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure destillirt wird. Sobald das Kochen beginnt, geht in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit über, welche mit einer methylenartigen Substanz gemengt ist. Die ölige Flüssigkeit geht bald in großer Menge über und wenn die Destillation beendigt ist, so hat man wenigstens so viel Flüssigkeit als Holzgeist angewendet worden; das saure Gemenge muß nur langsam destillirt werden, und dabei immer kochen. Beobachtet man diese Vorsichtsmaßregel, so darf man ohne Bedenken bis zur Beendigung der

Die Lücken, welche noch zwischen diesen verschiedenen Formeln bleiben, so wie die vielen Isomerien, welche sie darbieten, sind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwasserstoffe sich noch sehr vermehren wird, und daß sie eigentlich diejenigen Verbindungen sind, welche die Grundlage der ganzen organischen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwasserstoff, welchen wir hier zuerst betrachten wollen, verdient diese Stelle sowohl hinsichtlich seiner einfachen Zusammensetzung, als auch wegen der netten Erscheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 126 u. Schw. Z. II, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die sich bei der Destillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker untersucht. Unter diesen Produkten existirt eines, welches man unter den verschiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeist, Holzessiggeist aufführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines wahren Alkohols besitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorph ist.

Der Holzgeist ist in dem wäßrigen Theil der Destillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieser abgeseigt worden, um den nicht aufgelösten Theer abzusondern, wird er in den Fabriken destillirt, um wenigstens einen Theil des darin aufgelösten Theers abzuscheiden. In der zuerst übergegangenen Flüssigkeit ist der Holzgeist enthalten. Man sammelt daher die ersten zehn Liter, welche jedes zur Destillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieses rohe Produkt wiederholten Rectificationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erste Rectifikation gemacht wor-

Säuren wie bisher zu betrachten und nun durch ein solches Studium derselben die verschiedenen Eigenschaften dieser Körper genau kennen lernt, so muß man doch auch zugeben, daß diese Betrachtungsweise uns die wahre Natur derselben nicht enthält. Wenn ich eine Meinung hierüber aufstelle, so beabsichtige ich keineswegs, entweder willkürliche Unterstellungen zu veranlassen, oder auf irgend eine zufällig sich darbietende Reaction aufmerksam zu machen, welche früher oder später vielleicht noch die Frage lösen wird.

Die Kohlenwasserstoffe bilden saure Salze, deren Zahl wahrscheinlich in der Folge noch sehr beträchtlich sich vermehren wird, und die nothwendigerweise in unmittelbares Verbindung mit den eigentlichen organischen Säuren betrachtet werden müssen. Man hätte bisher schon diese Körper zu fälschlich stellen können, ich wollte aber keine unangenehmen Klassifikationssysteme herbeiführen, welches darin besteht, ein Radikal als diejenigen Verbindungen zu gruppieren, welche es bilden kann. Es werden demnach diese sauren Salze hier bei den ihnen entsprechenden neutralen Salze betrachtet werden.

Es ist hier noch zu erinnern, daß diese Substanzen in solcher Beziehung schon im dritten Kapitel dieses Buches betrachtet worden sind, weshalb ich nicht mehr darauf zurück kommen. Ich werde hier diese Körper als solche beschreiben, für die ich sie ansehe, nämlich als Kohlenwasserstoffe, die fähig sind innige Verbindungen mit den Säuren einzugehen, und die sonach die Rolle der Mineralbasen und besonders die Rolle des Ammoniaks spielen.

Diese Kohlenwasserstoffe sind, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung merkwürdig:

$C^1 H^2$	Methylen
$C^2 H^4$	Doppelt-Kohlenwasserstoff
$C^{10} H^{16}$	Kohlenwasserstoff
$C^{10} H^{18}$	Zitron. Zitronenöl
$C^{10} H^{20}$	Terpen. Terpenhöl.
$C^{10} H^{12}$	Naphthalen oder Naphthalin
$C^{10} H^{14}$	Paranaphthalen
$C^{12} H^{18}$	Benzol oder Benzol

Die Thäten, welche noch zwischen diesen verschiedenen Formeln bleiben, so wie die vielen Isomerien, welche sie darbieten, sind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwasserstoffe sich noch sehr vermehren wird, und daß sie eigentlich diejenigen Verbindungen sind, welche die Grundlage der ganzen organischen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwasserstoff, welchen wir hier zuerst betrachten wollen, verdient diese Stelle sowohl hinsichtlich seiner einfachen Zusammensetzung, als auch wegen der netten Erscheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 120 n. Schw. J. II, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die sich bei der Destillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker untersucht. Unter diesen Produkten existirt eines, welches man unter den verschiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeist, Holzessiggeist auführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines wahren Alkohols besitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorph ist.

Der Holzgeist ist in dem wäßrigen Theil der Destillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieser abgeseigt worden, um den nicht aufgelösten Theer abzusondern, wird er in den Fabriken destillirt, um wenigstens einen Theil des darin aufgelösten Theers abzuscheiden. In der zuerst übergegangenen Flüssigkeit ist der Holzgeist enthalten. Man sammelt daher die ersten zehn Liter, welche jedes zur Destillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieses rohe Produkt wiederholten Rectificationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erste Rectifikation gemacht wor-

den, gebrannten Kalk in das Destilliergefäß bringen, der das Wasser zurückhält, ohne den Holzgeist zu verändern.

Das rohe Produkt, so wie man es in den Holzessigfabriken erhält, wenn ganz auf die gewöhnliche Weise gearbeitet wird, enthält flüchtiges Del, essigsaures Ammoniak und eine an der Luft sehr leicht sich braun färbende Substanz. Alle diese Stoffe verschwinden wenn die Flüssigkeit gehörig über Kalk rektifizirt wird. Man erstaunt bei der ersten Destillation über die große Menge Ammoniak, welche sich beim Hinzugeben des Kalkes entbindet.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht mehr färbt, mit Wasser sich, ohne trüb zu werden, in allen Verhältnissen mischt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag bildet und auf die farbigen Reactionspapiere durchaus nicht mehr reagirt. Besitzt er diese Eigenschaften, so kann er nur noch Wasser enthalten, welches ihm durch Kalk entzogen werden kann.

Da der Siedepunkt des Holzgeistes sehr niedrig ist, so lassen sich alle Rectifikationen leicht im Marienbad vornehmen, und es ist aus diesem Grunde leicht begreiflich, daß man mittelst einfacher Destillationen fast alle Substanzen abscheiden kann, welche den Holzgeist begleiten; er hält bloß noch etwas Wasser zurück, welches nur durch gebrannten Kalk weggeschafft werden kann.

Zur Vervollständigung dieser allgemeinen Bemerkungen wollen wir noch die spezielle Behandlung eines Quantums Säure anführen, wie solche in der Holzessigfabrik zu Choisy-le-Roi vorgenommen worden. Es wurden nämlich über freiem Feuer 4 Hektoliter gehörig defantirte Säure destillirt, und davon ungefähr 30 Liter der zuerst condensirten Produkte aufgefangen. Diese Flüssigkeit war sehr sauer und zeigte Null auf dem Aräometer. Sie war gelblich, etwas trüb und hatte kein freies Del.

Als sie mit gelöschtem Kalk gemengt wurde, entband sich viel Ammoniak. Sie wurde hierauf im Marienbad destillirt und die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar wieder im Wasserbad über neuen Kalk abgezogen. Das Produkt dieser zweiten Rectifikation kochte bei 90° C. und brannte wie schwar

cher Alkohol. Nach einigen Tagen hatte diese Flüssigkeit ein rothbraunes Pulver abgesetzt, welches man entfernte.

Da dieses Liquidum noch viel freies Ammoniak enthielt, so wurde sie mit Schwefelsäure gesättigt, und setzte nun sogleich Theer ab, der sie trübte. Das Ganze wurde nun aufs Neue im Marienbad destillirt, wobei man das Produkt ungefähr in zwei Hälften theilte, von denen die erste bei 70° und die zweite bei 80° kochte; beide wurden durch Wasser getrübt.

Zwei Rectifikationen mit einem Gewichte Aeskappulver, welches dem der Flüssigkeit gleich kam, lieferten nun den reinen Holzgeist. Aus diesem Versuche kann man nun schließen, daß die wäßrigen Destillationsprodukte des Holzes fast ein Prozent Holzgeist enthalten, denn bei einem Versuch, bei welchem starker Verlust statt fand, wurde ungefähr $\frac{1}{100}$ davon erhalten.

Dieses Verhältniß wird sich noch am genauesten durch ähnliche Proben ausmitteln lassen, wie diejenigen sind, deren man sich zur Prüfung des Alkoholgehaltes der Weine bedient; allein man weiß, daß die Resultate variiren nach den verschiedenen Umständen, unter welchen die Destillation vorgenommen wird.

Offenbar wird hierzu der Apparat von Cellier-Blumenthal zur Rectifikation dieses Geistes am vorthellhaftesten anzuwenden seyn, indem er die verschiedenen oben beschriebenen Behandlungen wahrscheinlich entbehrlich machen wird.

In Ermangelung eines solchen Apparats kann man sich jedoch mit einer gewöhnlichen Destillirblase ein reines Produkt verschaffen, wenn man das angegebene Verfahren befolgt, oder wenigstens doch auf ähnliche Weise operirt. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeist in Frankreich als ein Handelsprodukt betrachtet zu werden verdient, und ob es sich verlohnt, zur Rectifikation desselben sich so einzurichten, wie man dieß behufs der Weindestillation thut.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdanken wir Philipp Taylor. Er fand ihn 1812, machte aber seine Betrachtungen hierüber erst im Jahre 1822 gelegentlich in einem Briefe an die Redaction des Philosophical Journal bekannt.

Das oxalsaure Methylen löst sich im kalten Wasser auf und zerfällt bald in der Auflösung, besonders bei Erwär-
mung, indem sich wieder Oxalsäure und Holzgeist bildet.
Selbst die ganz frisch bereitete und völlig neutrale Auflösung
dieses Körpers fällt das Kalkwasser auf der Stelle. Es löst
sich im Alkohol und im Holzgeist auf und zwar in der Wärme
besser als in der Kälte. Die hydratischen Alkalien zerlegen
es sehr schnell und bilden oxalsaure Salze und Holzgeist.
Die wasserfreien Basen, wenigstens das Bleioryd verhalten
es gar nicht.

Das wasserfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues
Produkt, welches weiter unten beschrieben werden wird. Das
liquide Ammoniak verhält sich zu ihm wie zu dem Oxaläther
und verwandelt es in Oxamid und zwar nach folgender Re-
action.

$C^4 O^2, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 +$
 $C^4 H^4, H^4 O^2$, welches beweist, daß alles Methylen des
Oxalates wieder Holzgeist geworden ist.

Das Resultat der Analysen giebt für die Zusammen-
setzung des oxalsauren Methylen

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder 41,18	} 100
6 At. Wasserstoff	87,50	5,04	
4 At. Sauerstoff	400,00	53,78	
	743,60		
1 At. Methylen	178,05	oder 23,95	} 100
1 At. Sauerkleesäure	453,05	60,92	
2 At. Wasser	112,50	15,13	
	743,60		

3156. Ameisensaures Methylen (Formiate de Mé-
thylène.) Destillirt man ganz wasserfreies ameisensaures Na-
tron und neutrales schwefelsaures Methylen miteinander, so er-
hält man ameisensaures Methylen und als Rückstand schwefel-
saures Natron. Das ameisensaure Methylen ist liquid, leicht-
flüssig, leichter und viel flüchtiger als Wasser. Es hat einen
ätherähnlichen Geruch, brennt wie Essigäther und besteht aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 At. Wasserstoff	50,0	6,6
4 At. Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig statt.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyse erhielt man für seine Mischung folgende Formel:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder 37,07
8 At. Wasserstoff	50,00	12,40
2 At. Sauerstoff	200,00	49,63
	<u>403,5</u>	<u>100,00</u>

Die Dichtigkeit des Holzgeistdampfes stimmt mit dieser Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

4 Vol. Kohlenstoff	1,6864
8 Vol. Wasserstoff	0,5504
2 Vol. Sauerstoff	2,2052
	<u>4,4420</u>
	<u>4</u>
	= 1,1105

Demnach enthält jedes Volum Holzgeist ein Volum Kohlenstoff, zwei Volume Wasserstoff und ein halbes Volum Sauerstoff. Sieht man den Holzgeist für ein Methylen-Bisbydrat an, so würde er ein Volum Wasserdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet sind, oder sonach wäre jenes zusammengesetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Wasser	225,00	55,83
	<u>403,05</u>	<u>100,00</u>

Der Holzgeist verhält sich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer schlecht verkorkten Flasche sich befindet; bringt man aber den Holzgeistdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder sogenanntem Platinschwarz zusammen, so entwickelt sich viel Wärme und Ameisensäure wird gebildet, während der Weingeist unter gleichen Umständen, wie bekannt, sich in Essigsäure verwandelt.

Am leichtesten geht dieser Versuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit destillirten Wasser gefüllten Teller stellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinschwarz und stellt den Holzgeist in einem gewöhnlichen Rechglas mit dem Platinschwarz zugleich unter dieselbe Glocke. Der Holzgeistdampf verbreitet sich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maasse statt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Be-

bei 58° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes ist nach Versuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. Benzoesäures Methylen. (Benzotato de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist zusammen der Destillation unterwirft und das Destillationsprodukt durch Wasser präzipitirt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeist, so erhält man neue Portionen von benzoesaurem Methylen. Das mittelst Fällung durch Wasser erhaltene rothe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaschen, mit Choralcalum geschüttelt, dann dekantirt und über trocknes Massicot destillirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sich sein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyse giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	oder 71,00
16 At. Wasserstoff	100,00	5,80
4 At. Sauerstoff	400,00	23,20
	<hr/> 1724,35	<hr/> 100,0
1 At. Methylen	178,05	10,33
1 At. Benzoesäure	1433,80	83,15
2 At. Wasser	112,50	6,52
	<hr/> 1724,35	<hr/> 100,0

Dieses Benzoat läßt sich auch darstellen, wenn man hypsursäuren Kalk mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich erhält man dasselbe auch durch einfache Destillation eines Gemenges von wasserfreiem benzoesaurem Natron und neutralem schwefelsaurem Methylen.

Das benzoesaure Methylen ist ölig, farblos und riecht angenehm balsamisch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es ist schwerer als Wasser und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist.

Im Wasser ist es nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

Säure leicht entbedt. Um diese beiden Körper wegzuschaffen, muß man das Gas 24 Stunden lang mit Natriumstücken in Berührung lassen. Zuletzt bleibt dann noch ein nicht saures Gas als Rückstand, das sich gänzlich im Wasser auflöst, einen ätherähnlichen Geruch besitzt und fast wie Alkohol brennt. Dieses Gas, welches man Methylenhydrat genannt hat, verhält sich zu dem Holzgeist gerade wie der Schwefeläther zum Alkohol; es hat nämlich das Methylenhydrat die Hälfte seines Wassers verloren, um das gasförmige Hydrat zu bilden, gerade wie der Alkohol die Hälfte seines Wassers verloren hat, um den gewöhnlichen Aether zu bilden.

Nach dem Resultat der eudiometrischen Analysen, welche beweisen, daß dieses Gas das 3fache seines Volums Sauerstoff erfordert, und sein doppeltes Volum Kohlensäure liefert, könnte man verleitet werden, es für Doppeltkohlenwasserstoff zu halten. Berücksichtigt man aber sein spezifisches Gewicht, welches 1,61 ist, so muß man annehmen, daß das Methylenhydrat wirklich besteht aus

2 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8432
2 Vol. Wasserstoff	0,1376
1 Vol. Wasserdampf	0,6200
	<hr/> 1,6008

Dieser bietet ein höchst sonderbares Beispiel von Isomerie dar, denn er ist genau wie der Alkohol zusammengesetzt und besitzt auch genau dessen Dichtigkeit. Es ist also in beiden Körpern die stöchiometrische Zahl und die Verdichtung der Atome ganz gleich, folglich kann aber dann die Anordnung der Atome nicht dieselbe seyn, weil ihre Eigenschaften so sehr verschieden sind.

Die hier aufgestellte Theorie erklärt diesen Unterschied vollkommen. Beide Körper enthalten ein Volum Wasserdampf, aber der Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ein einziges Volum Doppeltkohlenwasserstoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräsentiren zwei Volum eines andern Kohlenwasserstoffs in dem neuen Gas, nämlich zwei Volume Methylen.

Der Alkohol und das Methylenhydrat bieten sonach den Physikern eine sehr gute Gelegenheit dar, zwei gleich zusam-

Schwefelmethylensäure. (Acide sulfométhyligue.)

3150. Doppelschwefelsaures Methylen. (Sulfate de méthylène) oder Schwefelmethylensäure (Acide sulfométhyligue). Unter den Methylenverbindungen giebt es auch saure, welche der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen.

Mischt man concentrirte Schwefelsäure und Holzgeist, so wird viel Wärme entbunden und es bildet sich eine beträchtliche Menge von doppelschwefelsaurem Methylen. Zuweilen erhält man dieses auch krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten des Gemenges; schwierig aber ist es, diese Krystallisation nach Belieben zu bewirken.

Dagegen ist es sehr leicht, sich das doppelschwefelsaure Methylen mittelst des schwefelsauren Doppelsalzes von Methylen und Baryt darzustellen. Nachdem dieses Salz im Wasser aufgelöst worden, giebt man nach und nach so viel Schwefelsäure hinzu, um genau den Baryt zu fällen; hierauf filtrirt man und dunstet die Flüssigkeit unter der Luftpumpe ab. Sobald diese Syrupdicke erlangt hat, so krystallisirt das doppelschwefelsaure Methylen in weißen Nadeln.

Dieser Körper verändert sich leicht; im luftleeren Raum wird er schnell zerstört, indem sich schweflichte Säure bildet. Er ist sehr sauer, löst sich leicht im Wasser, schwieriger aber im Alkohol auf. Mit allen mineralischen Basen bildet er Doppelsalze, welche alle auflöslich sind. Zersetzt man durch Erhitzen die alkalischen Salze, so liefern sie neutrales schwefelsaures Methylen in großer Menge.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und Methylen krystallisirt sehr leicht und vollkommen regelmäßig.

Das entsprechende Kalisalz ist zerfließlich. Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Die übrigen Verbindungen sind noch nicht näher untersucht worden.

Schwefelmethylensaurer Baryt. Die Bereitung dieses Salzes ist äußerst leicht. Fügt man nach und nach 1 Theil Holzgeist zu zwei Theilen concentrirter Schwefelsäure, so entbindet sich viel Wärme und die Flüssigkeit enthält nun Schwefelmethylensäure. Man kann das Gemenge auch bis

zum Sieden erhitzen, aber die durch die bloße Mischung erzeugte Wärme reicht vollkommen zur Bildung dieser neuen Säure hin. Behandelt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit einem leichten Ueberschuß von Baryt, filtrirt dann, um den erzeugten schwefelsauren Baryt abzusondern und bringt kohlensaures Gas mit derselben zusammen, filtrirt dann noch ein Mal, so erhält man einen neutralen schwefelmethylensauren Baryt.

Die Flüssigkeit wird nun anfangs im Wasserbad abgedampft. An dem Rand der Schale setzt sich dann schwefelsaurer Baryt in geringer Menge ab, gerade wie beim Abdampfen des schwefelweinsauren Baryts. Man dampft auch nicht gänzlich durch Feuer ab, sondern bringt die Schale, sobald die Konzentration so weit vorwärts geschritten ist, daß die Flüssigkeit anfängt zu krystallisiren, in eine Schachtel mit Meßfäß, damit sie vollends in der Kälte abdampft. Es krystallisirt dann der schwefelmethylensaure Baryt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wird die Mutterlauge aufs Neue abgedampft, so krystallisirt sie äußerst leicht bis zum letzten Tropfen, und liefert stets schöne große blättrige Krystalle.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos und vollkommen durchsichtig. Der Luft ausgesetzt verwittert er; schneller aber noch im luftleeren Raum und wird dann ganz undurchsichtig. Der Wärme ausgesetzt dekrepitirt er bei 100° und verwittert in noch höherer Temperatur ohne zu schmelzen; in größerer Hitze entbindet sich daraus schweflichte Säure, brennbare Gase und Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen; als Rückstand bleibt: durch Spuren von Kohle gefärbter schwefelsaurer Baryt. An der Luft erhitzt, entbindet es bald einen Dampf, der sich entzündet und es bleibt dann als Rückstand reiner schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse dieses Salzes stimmt genau mit den Resultaten zusammen; welche nach einer Formel berechnet worden, welche der des schwefelweinsauren Baryts ganz ähnlich angenommen wurde. Wendet man diese auf das schwefelmethylensaure Salz an, so erhält man

$H^6 O^3, C^4 H^4, SO^3, \dagger Ba O, SO^3$, oder in Prozenten ausgedrückt:

1 M. schwefelsaures Baryt	1458.00	oder 18.8
1 M. Schwefelsäure	501.16	20.2
2 M. Kohlenstoff	133.06	5.1
4 M. Wasserstoff	37.50	1.5
1 M. Sauerstoff	100.00	3.5
4 M. Wasser	225.00	9.0
	2474.29	100.00

Ammoniakverbindungen.

3160. Bringt man gewisse neutrale Methylen-salze entweder mit wasserfreiem oder auch mit flüssigem Ammoniak zusammen, so bildet sich eine neue Klasse von Körpern, ähnlich denjenigen, welche man Diamethan und Urethan genannt hat. Es werden dann nicht nur das Diamethylan und Urethan, welche dem Diamethan und Urethan entsprechen, leicht erzeugt, sondern man findet hier ferner auch das Sulphamethylan, welches in der Alkoholreihe nicht bekannt ist.

In allen diesen Körpern verdrängt das Ammoniak die Hälfte des Methylen, welches wieder Holzgeist wird, während der Rest der Elemente des angewendeten Produktes, in dem es sich mit Ammoniak vereinigt, die neue Verbindung bildet.

Das salpetersaure, benzoesaure und -essigsäure Methylen lieferten bei Einwirkung des Ammoniaks kein besonderes Produkt.

Sulphamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniak in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt es sich stark und verwandelt sich bald in eine weiche krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht zersetztem schwefelsaurem Salz und der Substanz besteht, welches man Sulphamethylan nannte.

Um diese darzustellen, braucht man nur das schwefelsaure Methylen mit flüssigem Ammoniak zu behandeln. Schüttelt man die beiden Körper miteinander, so findet eine sehr lebhaft Reaction statt und das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich. Wird der Versuch mit acht oder zehn Grammen des Sulphates gemacht, so ist die Wärmeentbindung so bedeutend und die Einwirkung so gewaltsam, daß ein Theil

der Masse aus dem Gefäß gleich wie bei einer Explosion geschleudert wird.

Die Flüssigkeit, welche sich mit dem Wasser vermischt, das nach der Reaction zurückbleibt, giebt, wenn es im luftleeren Raum abgedampft wird, sehr schönes krystallisiertes Sulphamethylan. Leider aber zerfließt dieser Körper sehr leicht, wodurch die Aufbewahrung der Krystalle sehr schwierig wird. Man kann dieselben jedoch sehr leicht und zwar von ziemlich großem Volum wieder darstellen, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Das Sulphamethylan läßt sich genau durch ein Atom neutrales, wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, verbunden mit einem Atom neutralem, wasserfreiem, schwefelsaurem Methylen ausdrücken; oder man kann sich auch diese Verbindung noch vorstellen, als bestünde sie aus einem Atom wasserhaltigem schwefelsaurem Methylen, vereinigt mit einem Atom Sulphamid.

Dramethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas über oxalsaures Methylen, so erwärmt es sich etwas, aber die Reaction findet eigentlich nur statt, so lange man das Oxalat im geschmolzenen Zustand erhält. In diesem letztern Falle konzentriert es sich bald, wenn gleich man seine Temperatur konstant erhält, und endlich erstarrt es zu einer weißen krystallinischen Masse.

Löst man diesen Körper in kochendem Alkohol auf, so krystallisiert es beim Erkalten oder beim Abdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln, welche an die von Chevreul aus der Fleischbrühe ausgezogene Substanz erinnert. Durch die Analyse erhält man für dessen Zusammensetzung die Formel $C^{12} H^{10}, Az^2 O^6$.

Um sich von der Bildung des Dramethylans einen richtigen Begriff zu machen, muß man annehmen, es bilde sich während der Einwirkung des Ammoniakgases auf das oxalsaure Methylen Holzgeist, gerade wie Alkohol entsteht, wenn man jenes Gas auf den eigentlichen Oxaläther einwirken läßt; nach dieser Annahme hat man die folgende Gleichung:

Das cralliaure Methylen läßt sich im kalten Wasser auflösen und zerfällt sich bald in der Auflösung, besonders bei Erwärmung, indem sich wieder Oxaalsäure und Holzgeist bildet. Selbst die ganz frisch bereitete und völlig neutrale Auflösung dieses Körpers fällt das Kalkwasser auf der Stelle. Es löst sich im Alkohol und im Holzgeist auf und zwar in der Wärme besser als in der Kälte. Die hydratischen Alkalien zerören es sehr schnell und bilden oxalsaure Salze und Holzgeist. Die wasserfreien Basen, wenigstens das Bieoryd verändern es gar nicht.

Das wasserfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues Produkt, welches weiter unten beschrieben werden wird. Das liquide Ammoniak verhält sich zu ihm wie zu dem Oxaaläther und verwandelt es in Diamid und zwar nach folgender Reaction.

$C^2 O^2, H^2 C^2, H^2 O + Az^2 H^2 = C^2 O^2, Az^2 H^2 + C^2 H^2, H^2 O^2$, welches beweist, daß alles Methylen des Oxaals wieder Holzgeist geworden ist.

Das Resultat der Analysen giebt für die Zusammensetzung des oxalsauren Methylen

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder 41,18	} 100.
6 At. Wasserstoff	37,50	5,04	
4 At. Sauerstoff	400,00	53,78	
	743,60		
1 At. Methylen	178,05	oder 23,95	} 100
1 At. Oxalkeelsäure	453,05	60,92	
2 At. Wasser	112,50	15,13	
	743,60		

3156. Ameisensaures Methylen (Formiate de Méthylène.) Destillirt man ganz wasserfreies ameisensaures Natron und neutrales schwefelsaures Methylen miteinander, so erhält man ameisensaures Methylen und als Rückstand schwefelsaures Natron. Das ameisensaure Methylen ist liquid, leichtflüchtig, leichter und viel flüchtiger als Wasser. Es hat einen ätherähnlichen Geruch, brennt wie Essigäther und besteht aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 At. Wasserstoff	50,0	6,6
4 At. Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

1 At. Methylen	178,05	23,5
1 At. Ameisensäure	465,50	61,5
2 At. Wasser	112,50	15,0
	<hr/> 756,05	<hr/> 100,0

Essigsaures Methylen. (Acetate de méthylène.)
 Man erhält dieses Acetat leicht und in Menge, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Theil. krystallisirter Essigsäure und 1 Th. concentrirter Schwefelsäuredestillirt. Das gewonnene Product wird mit aufgelöstem Chlorcalcium zusammengebracht, welches dann eine reichliche Menge einer ätherartigen leichten Flüssigkeit daraus abscheidet, die viel essigsaures Methylen enthält. Da diese noch mit etwas schweflichter Säure und Holzgeist verunreinigt ist, so schüttelt man sie mit Kalk und digerirt sie 24 Stunden lang mit Chlorcalcium, welches sich des Holzgeistes bemächtigt. Das essigsaure Methylen bleibt dann rein zurück.

Die Analyse liefert als Resultat die sehr einfache Formel $C^3 H^3 O$ oder $C^{12} H^{12} O^4$, aus der man wieder die Formel $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$ bilden kann, welche der des Essigäthers ganz ähnlich ist; durch Rechnung erhält man dann

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
1 At. essigsaures Methylen	934,10	100,0
1 At. Methylen	178,05	19,06
1 At. Essigsäure	643,55	68,90
2 At. Wasser	112,50	12,04
	<hr/> 934,10	<hr/> 100,00

Bemerkenswerth ist, daß das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther isomerisch ist, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:

essigsaures Methylen $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4, H^2 O, C^8 H^6 O^3$
 Ameisenäther $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8, H^2 O, C^4 H^2 O^3$

Das essigsaure Methylen ist übrigens ebenso verdichtet wie der gewöhnliche Essigäther, nämlich jedes Atom dieses Körpers entspricht 4 Volumen seines Dampfes. Das Methylenacetat ist ein farbloses ätherartiges Liquidum von sehr angenehmem Geruch, der an den Essigäther erinnert. Es Kocht

bei 53° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes ist nach Versuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. Benzoesäures Methylen. (Benzoate de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist zusammen der Destillation unterwirft und das Destillationsprodukt durch Wasser präcipitirt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeist, so erhält man neue Portionen von benzoesaurem Methylen. Das mittelst Fällung durch Wasser erhaltene rohe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaschen, mit Ehorcalcium geschüttelt, dann bekantirt und über trocknes Massicot destillirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sich sein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyse giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	oder 71,00
16 At. Wasserstoff	100,00	5,80
4 At. Sauerstoff	400,00	23,20
	<hr/> 1724,35	<hr/> 100,0
1 At. Methylen	178,05	10,33
1 At. Benzoesäure	1433,80	83,15
2 At. Wasser	112,50	6,52
	<hr/> 1724,35	<hr/> 100,0

Dieses Benzoat läßt sich auch darstellen, wenn man hypopurfauren Kalk mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich erhält man dasselbe auch durch einfache Destillation eines Gemenges von wasserfreiem benzoesaurem Natron und neutralem schwefelsaurem Methylen.

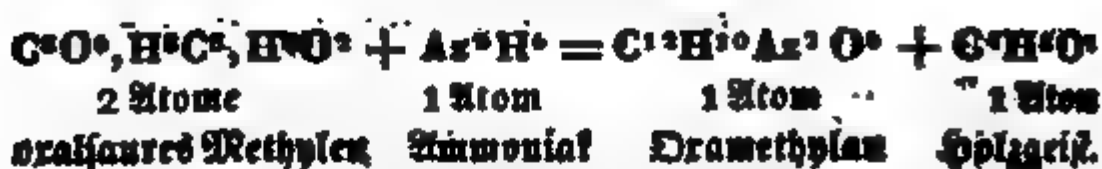
Das benzoesaure Methylen ist ölig, farblos und riecht angenehm balsamisch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es ist schwerer als Wasser und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist.

Im Wasser ist es nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

setzung sowohl, als durch die Natur seiner Gährungsprodukte wesentlich unterscheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das doppelt-kohlensaure Methylen Kohlensäure und Holzgeist geben.

Noch würde es zu voreilig seyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beschriebenen verschiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt schon voraus bestimmen wollte; allein ich glaube, man darf die sichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeist unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es ist sehr wahrscheinlich, daß entweder dieser Körper selbst oder seine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weise angewendet werden.



oxalsaures Methylen Ammoniak Oxamethylen Spitzgeist.

Was die eigentliche Zusammensetzung des Oxamethylens betrifft, so ist hier dem, was man über das Oxamethylen weiß, dessen Natur im nächsten Kapitel besprochen werden wird, nichts mehr beizufügen.

Das Oxamethylen löst sich im kochenden Alkohol auf. Urethylan. (Urethylan). Man hat gefunden, daß das chloorkohlensaure Methylen sich wie der oxychlorkohlen-saure Aether verhält, wenn man es mit Ammoniak zusammenbringt. Es entwickelt sich viel Wärme, die Substanz verschwindet, es bildet sich viel Salmiak und ein zerfließliches in Aether krystallisirbares Product, welches Urethylan ist.

2161. Wir schließen nun dieses Kapitel mit einigen bemerkenswerthen Vergleichen.

Das Methylenhydrat ist isomerisch mit dem Alkohol.



Das doppelkohlenf. Methylen mit der Zitronen- od. Pepselsäure



Das oxalsaure Methylen mit der krystallisirten Bernsteinsäure



Das ameisensaure Methylen mit der Essigsäure



Das essigsäure Methylen mit dem Ameisenäther



Das zitronensaure Methylen mit wasserfreiem Zucker



Außer diesen Isomerien lassen sich noch viele andere denken, die man leicht durch Rechnung nachweisen könnte. Wir haben hier abschließend nur diejenigen aufgeführt, welche sich mit Ausnahme des doppelkohlen-sauren Methylen auf sehr genau gekannte Körper beziehen. Was jene Verbindung betrifft, so wollten wir die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Möglichkeit hinlenken, diesen sonderbaren Körper vielleicht noch aufzufinden, der dann wahrscheinlich alle Eigenschaften des Rohrzuckers oder Traubenzuckers besitzen würde, obgleich er sich von diesen Substanzen durch seine Zusammen-

setzung sowohl, als durch die Natur seiner Gährungsprodukte wesentlich unterscheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das doppelt-kohlensaure Methylen Kohlensäure und Holzgeist geben.

Noch würde es zu voreilig seyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beschriebenen verschiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt schon voraus bestimmen wollte; allein ich glaube, man darf die sichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeist unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es ist sehr wahrscheinlich, daß entweder dieser Körper selbst oder seine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weise angewendet werden.

Kapitel VIII.

Doppeltkohlenwasserstoff und dessen verschiedene Verbindungen.

Der historischen Ordnung nach hätte eigentlich die Betrachtung der Verbindungen, die jetzt noch im Folgenden beschrieben werden, denjenigen Verbindungen vorangehen sollen, welche von dem Holzgeiste unmittelbar abgetrennt sind und die bei diesem bereits betrachtet worden. Aber die einfachere Zusammensetzung des Methylenes weist ihm den ersten Platz in der Reihe der Kohlenwasserstoffe an.

Der Doppeltkohlenwasserstoff ist bereits (§. 487) so ausführlich betrachtet worden, daß wir hier nichts mehr beizufügen haben; die Verbindungen dieses Körpers werden nun den Hauptgegenstand dieses Kapitels bilden. Es zerfallen dieselben in mehrere Reihen: in einigen spielt derselbe fast die Rolle eines einfachen Körpers; in den meisten übrigen aber wirkt er als kräftige Basis. Endlich werden wir am Schlusse dieses Kapitels Verbindungen betrachten, welche von Doppeltkohlenwasserstoff oder dessen Verbindungen herzuleiten sind, in denen man aber dieses Radikal nicht mehr wieder findet. Es ist also klar, daß diese letztern Körper nur in Folge einer künstlichen Anordnung hier hergestellt wurden, und daß sie in andere Gruppen gebracht werden müssen, sobald die organische Chemie weitere Fortschritte gemacht haben wird.

Doppeltkohlenwasserstoff.

3162. Wir nennen hier den bereits oben (§ 487) unter dem Namen Kohlenwasserstoff beschriebenen Körper, Doppeltkohlenwasserstoff, um jede Verwechslung zu vermeiden, indem diese Benennung allgemein angenommen ist. Da wir nun den Doppeltkohlenwasserstoff in seinen Verbindungen zu

trachten haben, so nehmen wir sein Aequivalent, welches durch vier Volumen ausgedrückt wird, als Atom an. Es enthält dieses also:

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder 85,9
8 At. Wasserstoff	50,00	14,1
1 At. Doppelkohlenwasserstoff	356,08	100,0

In dem bereits angeführten Artikel (§ 487), in welchem die Eigenschaften des Doppelkohlenwasserstoffs abgehandelt wurden, ist die einem einzigen Volum entsprechende Quantität als Atom angenommen worden, indem wir aber vier Volumina wie hier annehmen, werden die Formeln bedeutend vereinfacht.

Wir wollen nun die binären Verbindungen des Kohlenwasserstoffs, seine Hydrate und die davon abstammenden zusammengesetzten Körper und endlich seine verschiedenen Salze miteinander beschreiben.

Del der holländischen Chemiker.

Synon. Chlordoppelkohlenwasserstoff; Kohlenwasserstoffchlor oder Chloräther. Liqueur des Hollandois.

Eolin und Robiquet, Gilberts Annalen LIX, 12. — Moiré, Ann. de Chim. et Ph. XLIII, 225. — Vogel, Kastners Archiv VII, 343. — Dumas, Ann. de Chim. et Ph. IIL, 185 und I, 145. — Liebig, ebendas. IL, 182. — Böbler, ebendas. XVIII, 294 und XL, 97.

3163. Es ist dieß ein Chlorid des Doppelkohlenwasserstoffs, welchem man ganz unpassende Namen gegeben hat, die nicht zu rechtfertigen sind, wie z. B. Chloräther etc. Dieser Körper folgt hinsichtlich seiner Erzeugung nicht den Gesetzen der Bildung der gewöhnlichen Aether, und wenn man ihn in seine Reihe von Körpern stellte, so rührt dieß nur daher, weil man einigen unbedeutenden physikalischen Eigenschaften eine übertriebene Wichtigkeit beilegte.

Das Del der holländischen Chemiker erhält man, wenn man in einen Ballon von fünfzehn bis zwanzig Liter Gehalt stehendes Gas leitet, was bereits durch mehrere woulfsche Säuren gegangen ist, von denen die erste Aethylalauge entsteht, welches die schweflichte Säure absorbiert; die zweite

Flasche ist mit Weingeist gefüllt, welcher die Aetherdämpfe zurückhält und die dritte enthält Wasser, welches den Alkoholdampf wiederum absorbirt.

Hat man einige Zeit ölbildendes Gas in den Ballon geleitet, so läßt man feuchtes Chlorgas in denselben treten. Die Temperatur steigt dann und man bemerkt, daß an den Wänden desselben das Del der holländischen Chemiker nebst etwas flüssiger Salzsäure herabrinnt; außerdem bemerkt man noch etwas Del, das von der Reaction des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, der noch mit dem ölbildendem Gas gemengt ist.

Das Del der holländischen Chemiker erzeugt sich sehr langsam, wenn die Gase trocken sind, dagegen wird die Bildung desselben sehr durch die Gegenwart von Feuchtigkeit begünstigt. Will man ein etwas beträchtliches Quantum dieses Dels bereiten, so muß man so viel ölbildendes Gas anwenden als man wenigstens aus einem Kilogramm Alkohol erhält, Man wäscht die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Kalilauge und dekantirt dann.

In diesem Zustand ist sie durch etwas Del verunreinigt, welches von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, die stets noch das ölbildende Gas begleiten. Um dieses Del wegzuschaffen, destillirt man die erhaltene Flüssigkeit im Marienbad mit trockenem Chlorcalcium. Hierauf destillirt man sie wiederholt mit ungefähr dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure und endlich noch zum dritten Mal mit wasserfreiem Baryt.

Man kann diese Flüssigkeit auch auf andere Weise darstellen. Wenn man ölbildendes Gas in Antimonchlorid gehen läßt, so wird das Gas absorbirt, es entbindet sich viel Wärme, das Chlorid färbt sich braun, entbindet keine Dämpfe mehr und fängt an, nach dem Del der holländischen Chemiker zu riechen. Während des Erfaltens setzen sich durchsichtige Krystalle von Antimonchlorür daraus ab. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht ein liquider Körper über, der sich in zwei Schichten absondert, von denen die obere das Del der holländischen Chemiker ist, während die untere eine Auflösung von Antimonchlorür in derselben Flüssigkeit ist. Behandelt man nun

das Ganze mit concentrirter Salzsäure und wäscht den öligen Rückstand mit Wasser, so erhält man das Del der holländischen Chemiker ganz rein. In der Retorte bleibt dann starres Antimonchlorür zurück, welches durch Kohle schwarz gefärbt ist.

Das Del der holländischen Chemiker, sey es nun auf die eine oder andere Weise bereitet, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist farblos, schmeckt süßlich aromatisch und riecht eigenthümlich ätherartig. Sein specif. Gewicht ist 1,24 und der Dampf desselben wiegt 3,4484. Bei 85° kocht es, und bei der Temperatur von 9,3° hält sein Dampf einer Quecksilbersäule von 0,0626 Meter das Gleichgewicht. Es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme, indem sich viel Salzsäure dabei entwickelt. Es destillirt ganz unverändert über. Die alkalischen Auflösungen zersetzen dasselbe nicht. Läßt man es als Dampf durch eine rothglühende Röhre streichen, so zerfällt es sich und liefert salzsaures Gas und Halb-Kohlenwasserstoff; an den Wänden der Röhre setzt sich Kohle ab. Dieses Del ist zusammengesetzt aus

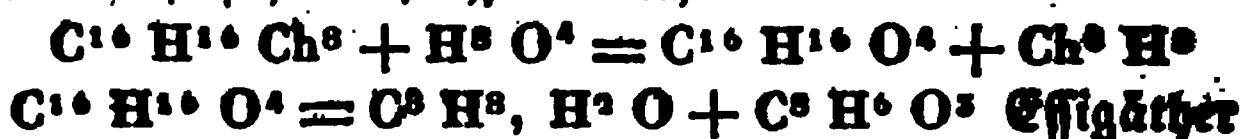
8 At. Kohlenstoff	.	306,08	oder	24,3
8 At. Wasserstoff	.	50,00		4,1
4 At. Chlor	.	885,28		71,6
		1241,36		100,0

Das Del der holländischen Chemiker ist eine sehr beständige Verbindung; die concentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; es kann sogar über dieselbe destillirt werden, wie bereits oben erwähnt worden. Kali verhält sich auf gleiche Weise gegen dasselbe, und gerade so auch der wasserfreie Aetzbaryt.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur im ersten Augenblick nur wenig darauf ein, allein nach und nach beginnt die Reaction und die Flüssigkeit wird endlich durch dasselbe angegriffen. Durch gelinde Wärme wird diese Zersetzung begünstigt, und man erhält Chlorkalium und Doppelkohlenwasserstoff, der sich als Gas entbindet.

Pfaff hat beobachtet, daß das Del der holländischen Chemiker, wenn es unter Wasser dem Sonnenlichte ausge-

fest ist, sich in Essigäther und Salzsäure verwandelt. Die Reaction ist sehr einfach, nämlich



Es verdient dieselbe aufs Neue wieder untersucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Versuchen führen, welche über die Natur dieser Flüssigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweise in eine Flasche fallen, welche Doppeltkohlenwasserstoff enthält, so verwandelt sich dieses plötzlich in eine blattartige Substanz, welche eine Verbindung beider Körper ist. Man reinigt dieselben ebenso wie das Del der holländischen Chemiker.

Diese Verbindung ist liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhitze zerfällt sie sich in Bromwasserstoffsäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es sich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwasserstoffsäure gemengt ist.

Balard glaubt, diese Verbindung bilde sich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen destillirt werden. Wenn es sich also verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, so wäre es sehr wünschenswerth durch die Analyse genau die Natur dieses auf beiderlei Weise bereiteten Körpers zu erforschen. Dem Entdecker des Broms kommt es zu, und mit der in der Mutterlauge existirenden organischen Substanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwasserstoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffjod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gase erfüllten Ballon den Sonnenstrahlen aussetzte, Krystalle von einer neuen Verbindung, welche sich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwasserstoffsäure dabei sich bildete. Wird diese Substanz durch Alkali gereinigt, so zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt süßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet sie nicht. Erhitzt man sie, so schmilzt sie und verflüchtigt sich zuletzt. Der Dampf verdichtet sich in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur zerfällt sie sich und scheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt sie und liefert Jod und Jodwasserstoffsäure.

In Alkohol und Aether ist diese Verbindung auflöslich, dagegen löst sie sich weder im Wasser noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwischen 150 und 200° wird sie durch konzentrirte Schwefelsäure zerlegt. Sehr interessant würde es seyn, wenn man diesen Körper einer genauen Analyse unterwerfen wollte.

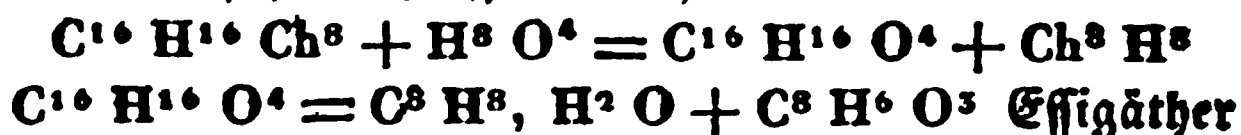
Alkohol oder Bihydrat des Doppelkohlenwasserstoffs.

Syn. Weingeist; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Lomiz, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Gaussure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derselbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Lussac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Gömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendas. XXI, 322. Chaptal ebendas. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendas. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fehner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol ist ein Produkt, dessen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuschreibt. Wahrscheinlich aber war seine Existenz schon früher bekannt, denn

fest ist, sich in Essigäther und Salzsäure verandelt. Die Reaction ist sehr einfach, nämlich



Es verdient dieselbe auf's Neue wieder untersucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Versuchen führen, welche über die Natur dieser Flüssigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweise in eine Flasche fallen, welche Doppeltkohlenwasserstoff enthält, so verandelt sich dieses plötzlich in eine öartige Substanz, welche eine Verbindung beider Körper ist. Man reinigt dieselben ebenso wie das Del der holländischen Chemiker.

Diese Verbindung ist liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhiße zersezt sie sich in Bromwasserstoffsäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es sich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwasserstoffsäure gemengt ist.

Balard glaubt, diese Verbindung bilde sich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen destillirt werden. Wenn es sich also verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, so wäre es sehr wünschenswerth durch die Analyse genau die Natur dieses auf beiderlei Weise bereiteten Körpers zu erforschen. Dem Entdecker des Broms kömmt es zu, uns mit der in der Mutterlauge existirenden organischen Substanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwasserstoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffiod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gase erfüllten Ballon den Sonnenstrahlen aussetzte, Krystalle von einer neuen Verbindung, welche sich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwasserstoffsäure dabei sich bildete. Wird diese Substanz durch Alkali gereinigt, so zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt süßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet sie nicht. Erhitzt man sie, so schmilzt sie und verflüchtigt sich zuletzt. Der Dampf verdichtet sich in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur zerfällt sie sich und scheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt sie und liefert Jod und Jodwasserstoffsäure.

In Alkohol und Aether ist diese Verbindung auflöslich, dagegen löst sie sich weder im Wasser noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwischen 150 und 200° wird sie durch konzentrirte Schwefelsäure zerlegt. Sehr interessant würde es seyn, wenn man diesen Körper einer genauen Analyse unterwerfen wollte.

Alkohol oder Bihydrat des Doppelkohlenwasserstoffs.

Syn. Weingeist; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Löwig, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Saussure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derselbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Lussac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Gömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendas. XXI, 322. Chaptal ebendas. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendas. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fehner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol ist ein Produkt, dessen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuschreibt. Wahrscheinlich aber war seine Existenz schon früher bekannt, denn

man kannte schon lange den Gebrauch der zu seiner Bereitung erforderlichen Destillirapparate.

Der Alkohol bildet sich stets bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Man scheidet ihn durch Destillation aus den verschiedenen geistigen Flüssigkeiten, die durch Gährung gewonnen werden, und zwar entweder in den wärmern Ländern Europa's aus Wein und im Norden aus Kartoffeln oder verschiedenen Getreidarten.

Es genügt hier einstweilen die Angabe, daß der Alkohol sich aus Branntwein oder besser noch aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Weingeist durch verschiedene Verfahungsarten abscheiden läßt. Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man frisch ausgeglühten, ganz entwässerten Kalk noch warm in eine Destillirblase oder in eine Retorte bringt, und darin ganz erkalten läßt. Man gießt auf diesen Kalk ein dem seinigen gleiches Gewicht käuflichen Weingeist und läßt das Gemenge 24 Stunden lang ruhig stehen. Nach Ablauf dieser Frist destillirt man nun ganz langsam im Wasserbad. Das erhaltene Produkt ist reiner Alkohol. Die zuletzt aufgefangenen Antheile enthalten jedoch immer noch etwas Wasser und müssen besonders aufbewahrt werden. Sollte der angewandte Weingeist zu schwach gewesen seyn, so würde durch eine einzige Destillation nicht alles Wasser aus ihm abgeschieden werden können, und man muß dann die Operation mit Kalk noch einmal wiederholen. Sobald das spezifische Gewicht des erhaltenen Alkohols bei wiederholter Destillation über Kalk sich nicht mehr ändert, so kann man ihn als ganz rein betrachten.

Statt des Kalkes kann man auch frisch ausgeglühtes kohlensaures Kali oder geschmolzenes essigsaures Kali anwenden; da aber diese beiden Salze keinen besondern Vortheil darbieten, so wendet man gewöhnlich den Kalk bei der Destillation an. Das kohlensaure Kali kann auf eine andere Weise gebraucht werden, welche Raymund Lullius zuerst bekannt machte. Wenn man wasserhaltigen Alkohol mit trockenem kohlensaurem Kali zusammenbringt, so bemächtigt sich dieses des Wassers und löst sich darin auf, während der entwässerte Alkohol darüber schwimmt.

Auch andere mehr oder weniger geeignete Körper hat man zur Entwässerung des Alkohols anzuwenden versucht, wie z. B. gebrannten Gyps, geglühten Thon, kohlensaures und schwefelsaures Natron, und hat sich dadurch überzeugt, daß zwar alle diese Körper geeignet sind, den Alkohol bis auf einen gewissen Grad zu concentriren, daß sie aber durchaus das Wasser nicht gänzlich daraus zu entfernen vermögen; nur diejenigen Körper, welche das Wasser äußerst begierig anziehen, können zu diesem Resultat führen. Unter diesen aber gibt es mehrere, deren Anwendung andere dabei obwaltende Umstände verbieten. Die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure z. B. zerstören den Alkohol und verwandeln ihn in Aether. Aetkali und Natron verändern ihn ebenfalls, besonders wenn die Luft auf das Gemenge frei einwirken kann. Das Chlorcalcium löst sich im Alkohol fast ebenso leicht wie im Wasser auf, woraus folgt, daß bei der Destillation dieser Körper den Alkohol erst bei einer Temperatur fahren läßt, die seinen Siedepunkt übersteigt und bei welcher er selbst wieder eine Spur Wasser verliert. Man darf also hinsichtlich der Anwendung dieser verschiedenen Stoffe wenig hoffen, außer etwa von Letzterem, den man schon häufig statt des gebrannten Kaltes anwendet.

Man glaubt beobachtet zu haben, daß durch die verschiedenen Destillationen, die zur Entwässerung des Weingeistes erforderlich sind, der Alkohol in seiner Mischung durch die Reaction einiger der angewendeten Stoffe verändert würde. Es ist aber ziemlich wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche man in dem Geschmacke und andern physikalischen Eigenschaften wahrnimmt, nur allein davon herrührt, weil er nun begierig Wasser anzieht, und daß demnach seine chemische Mischung unverändert geblieben ist.

Man hat ferner geglaubt, und dieß verdient nur deshalb einige Aufmerksamkeit, weil viele Chemiker zu verschiedenen Zeiten diese Beobachtung gemacht haben, daß das Destillationsprodukt immer etwas von der fixen zur Entwässerung angewandten Substanz enthielte. Der durch Kalk entwässerte Alkohol soll Spuren von Kalk enthalten, wodurch er die Eigenschaft erhält, den Veilchensyrup grün zu färben;

auch andere Konzentrations-Substanzen will man darin gefunden haben, was im allgemeinen auch als wahr angenommen werden darf. Allein man darf nicht glauben, daß diese Körper sich wirklich verflüchtigt haben, sondern man muß einfach annehmen, daß dieselben bei der Destillation bloß mechanisch herübergerissen werden, was immerhin schwer zu vermeiden ist, selbst wenn man auch mit einer Destillirblase operirt.

3167. Zur Rectifikation des Weingeistes hat man andere Methoden vorgeschlagen, allein sie sind nicht als praktisch zu betrachten; übrigens sind sie sehr interessant und werfen viel Licht auf die Eigenschaften des Alkohols.

Stellt man in den luftleeren Raum Weingeist neben ein Gefäß mit gebranntem Kalk, so verliert jener nach und nach sein Wasser und verwandelt sich in absoluten Alkohol.

Dieses Resultat ist leicht erklärlich, denn der Kalk, der keine Verwandtschaft zum Alkoholdampf hat, vermag diesen aus den damit erfüllten Raum nicht wieder zu entfernen, und ist dieser einmal damit gesättigt, so kann er nicht mehr davon aufnehmen. Das Wasser dagegen wird durch den Kalk absorbiert in dem Maße als es verdampft und verbindet sich so gänzlich mit dem Kalk, mit dem es ein Hydrat bildet. Dieses Verfahren ist langwierig und kostspielig, denn eine Portion Alkohol destillirt über und rinnt an den Seitenwänden der Glocke oder auf den Zeller der Luftpumpe herab. Man benützt daher dasselbe nicht, wenn es sich darum handelt, absoluten Alkohol zu bereiten. Es leuchtet von selbst ein, daß man sich des Chlorcalciums nicht statt des Kalkes bedienen kann, denn bei einem gewissen Punkt würde es den Alkohol und das Wasser mit fast gleicher Leichtigkeit absorbiren, so daß die Operation von selbst aufhören würde, noch ehe der Alkohol wasserfrei wäre.

Pajot Descharmes, der dieses Verfahren zuerst in Vorschlag brachte, wandte Chlorcalcium an und begnügte sich damit, unter eine Glocke zwei Gefäße zu stellen, von denen das eine das Chlorcalcium und das andere den zu concentrirenden Weingeist enthält. Die also bewirkte Rectifikation geht langsam, ist minder vollkommen und verursacht einen

großen Verlust an Alkohol. Graham empfahl später den Aepfelfalt statt des Chlorcalciums und der Luftpumpe.

Es gibt noch ein ganz eigenthümliches Verfahren, um den Branntwein oder selbst den Weingeist zu concentriren; es besteht darin, daß man diese Flüssigkeiten in eine Blase oder überhaupt in eine thierische Membran bringt. Das Wasser bringt nun allmählig durch die thierische Haut und verdampft, während der Alkohol sich concentrirt. Die Membran hat also mehr Anziehung zum Wasser als der Alkohol, daher bringt jenes durch dieselbe und verdampft auf deren Oberfläche, während der Alkohol dadurch concentrirt wird. Dieses Verfahren ist jedoch langwierig und liefert stets Alkohol, der etwas Fett aufgelöst enthält und folglich aufs Neue destillirt werden muß. Sömmering, der diese Methode zuerst kennen lehrte, räth die Blase innen mit einer oder zwei Schichten Leim zu überziehen.

Die Personen, welche mit Schmuggeln von Weingeist sich abgeben, bringen häufig denselben in Blasen nach Paris, welche ungefähr bis zu zwei Dritteln mit angefüllt sind und unter der Kleidung auf den Bauch, den Rücken oder die Brust gelegt werden und so die Form des Körpers annehmen. Diese Leute haben schon lange bemerkt, daß der Weingeist, nachdem er längere Zeit in diesen Blasen gewesen war, an Volum verloren, an Gehalt aber gewonnen hatte, was sich aus oben erwähnten Konzentrationsmethoden genügend erklärt.

3168. Der reine Alkohol ist ein farbloses, äußerst flüssiges Liquidum, das sich viel leichter als das Wasser bewegt, schwach aber angenehm riecht und einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt, der aber durch Verdünnen mit Wasser bedeutend schwächer wird. Dieser brennende Geschmack rührt zum Theil daher, weil er den lebendigen weichen Theilen, mit denen er in Berührung gebracht wird, Wasser entzieht und sie zum Gerinnen bringt, wenn sie von eiweißartiger Beschaffenheit sind. Deshalb verursacht auch der in die Adern eingespritzte Weingeist einen plötzlichen Tod, indem er das Blut gerinnen macht. Selbst auf die zartere Haut des Körpers kann er so kräftig einwirken, daß diese Theile absterben, und wenn er in den Magen kommt, so zieht er sogar den

Alkoholvolumen, Zusammensetzung, in Alkoholvolumen, Zusammensetzung,
die in 100 Th. Prozenten des Volumens die in 100 Th. in Prozenten des Bo-
enthalten sind. der Flüssigkeit aus- enthalten sind. lums der Flüssigkeit
gedruckt. ausgedrückt.

100	0	60	3,735
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Diese Tafel gibt das Maximum der Zusammensetzung bei einem Gehalt von 55 Proz. absoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch seine Versuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol bestimmt. Man hat also:

	Dem Volum nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerstoffgehalt.
Alkohol	54,00	42,91	44,78 - 1
Wasser	49,77	49,77	41,25 3
	103,77	92,68	

Der Alkohol bildet demnach mit dem Wasser ein Hydrat $C^2 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch schon sich als eine bestimmte Verbindung charakterisirt, daß seine Bildung dem Maximum der Zusammensetzung entspricht, welche beide Körper bei ihrer Mischung erleiden.

Die absolute Zusammensetzung variiert mit der Temperatur. Aus den Versuchen von Tralles hat man folgende Resultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man ersieht, daß sie sich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Resultat, was leicht voraus zu sehen war, denn es stimmt mit der verminderten Zusammensetzung, welche stets durch die gegenseitige Entfernung der kleinsten Theilchen von einander verursacht werden muß, ganz überein.

Verfahren, eine so große Kälte zu erzeugen, nicht bekannt gemacht hat, so konnten seine Versuche nicht wiederholt werden. Man darf übrigens seine Resultate nicht so unbedingt annehmen, weil er nie auf die Zweifel, die man dagegen aufstellte, geantwortet hat.

Gay-Lussac hat die Zusammenziehung bestimmt, welche der Alkohol von seinem Siedepunkt an abwärts erleidet; die Resultate seiner Beobachtungen finden sich in folgender Tafel vereinigt, in welcher das Volum des Alkohols bei seinem Siedepunkt als 1,000 angenommen ist.

Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volum des Alkohols.	Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volum des Alkohols.
78,4	1000,0	38,4	954,4
73,4	994,4	33,4	948,9
68,4	988,6	28,4	943,6
63,4	982,5	23,4	938,6
58,4	975,7	18,4	934,0
53,4	970,9	13,4	929,3
48,4	965,3	8,4	924,5
43,4	960,0	3,4	919,9

Nach Gay-Lussac siedet der Alkohol bei dem Barometerstand 0,76 Meter bei der Temperatur von 78,41°. Ein Volum kochender Alkohol gibt 488,3 Volume Alkoholdampf; wenn nämlich das Volum des Letztern bei 100° bestimmt wird. Die Dichtigkeit des Alkoholdampfes ist nach Gay-Lussac 1,6133 oder nach seiner Zusammensetzung berechnet gleich 1,6011. Nach Desprez verhält sich die gebundene Wärme des Alkohols zu der des Wassers wie 331,9 zu 531.

3169. Bei höhern Hitzgraden wird der Alkohol in gasförmige Produkte zerlegt, welche auf gleiche Volume Wasserstoff, Halbkohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff sich reduzieren lassen müssen. Th. von Saussure, der die Mischung des Alkohols näher studirt hat, ließ durch eine rothglühende Porzellanröhre Alkoholdampf streichen. Die Operation wurde so langsam ausgeführt, daß sie vierzehn Stunden dauerte. Es setzte sich auf die innern Röhrenwände eine Spur von Kohle ab. Die gasförmigen Produkte wurden durch eine lange mit Eis umgebene Röhre geleitet, in der etwas von

Alkoholvolumen, Zusammensetzung, in Alkoholvolumen, Zusammensetzung,
die in 100 Th. Procenten des Volums die in 100 Th. in Procenten des Vo-
enthalten sind. der Flüssigkeit aus- enthalten sind. lumens der Flüssigkeit
gedrückt. gedrückt.

100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Diese Tafel gibt das Maximum der Zusammensetzung bei einem Gehalt von 55 Proz. absoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch seine Versuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol bestimmt. Man hat also:

	Dem Volumen nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerstoffgehalt.	
Alkohol	54,00	42,91	44,78	1
Wasser	49,77	49,77	41,25	3
	103,77	92,68		

Der Alkohol bildet demnach mit dem Wasser ein Hydrat $C^2 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch schon sich als eine bestimmte Verbindung charakterisirt, daß seine Bildung dem Maximum der Zusammensetzung entspricht, welche beide Körper bei ihrer Mischung erleiden.

Die absolute Zusammensetzung variiert mit der Temperatur. Aus den Versuchen von Tralles hat man folgende Resultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man ersieht, daß sie sich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Resultat, was leicht voraus zu sehen war, denn es stimmt mit der verminderten Zusammensetzung, welche stets durch die gegenseitige Entfernung der kleinsten Theilchen von einander verursacht werden muß, ganz überein.

Mischt man Alkohol mit Wasser, so vermindert sich seine Flüchtigkeit ebenso wie seine Ausdehnung, die er durch die Wirkung der Wärme erleidet. Destillirt man aber den wässrigen Alkohol, so ist der übergegangene Antheil stets reicher an Alkohol als die im Destillirgefäß zurückbleibende Portion, und die Temperatur bei welcher die Flüssigkeit kocht, steigt allmählig.

3173. Der Alkohol löst einige Tausendtel Schwefel auf. Die in der Siedhize gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine körnige, stark glänzende und fast farblose Krystalle ab. Diese Auflösung riecht eigenthümlich und unangenehm nach Schwefelleber. Das Wasser fällt den Schwefel daraus. Um eine mehr schwefelhaltige Auflösung zu bereiten, gebrauchte Lauraguais den Kunstgriff und brachte beide Körper in Dampfgestalt zusammen. Zu dem Ende läßt man den Schwefel in einem Destillirgefäß kochen, das mit einem Helm versehen ist, in welchem man eine Flasche mit Alkohol hängt. Es verdichtet sich eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, der auf Kosten des Alkohols gebildet worden und die Eigenschaft besitzt, Metallauflösungen zu fällen. Lauraguais schätzt die auf diese Weise vom Alkohol aufgelöste Schwefelmenge ungefähr auf 1 Prozent.

Der Alkohol löst auch den Phosphor auf, und dieser erfordert zur Auflösung 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohol; beim Wiedererkalten setzt sich der überschüssig aufgelöste Phosphor wieder ab. Wird die gesättigte Auflösung mit der Luft in Berührung gebracht, so leuchtet sie im Dunkeln, besonders wenn man sie mit Wasser mischt. Setzt man eine zur Hälfte mit einer solchen Auflösung gefüllte Flasche in ein Gefäß mit kochendem Wasser, so bilden die phosphorhaltigen Alkoholdämpfe, welche aus der Flasche fortgehen, noch ehe die Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht, im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe schwache Flamme, die aber nicht wärmt.

Das Chlor wird durch den Alkohol absorbirt, dieser dadurch aber zersetzt. Es bildet sich viel Salzsäure und verschiedene Produkte, welche wir weiter unten betrachten werden. Diese Produkte sind Essigäther, ein chlorhaltiges Del, welches ich Chloralkoholöl nenne und endlich zwei sehr aus-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

3171. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigstens bereits das Bromal und Bromoform.

Um Bromal darzustellen, gießt Löwig Brom in absoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhafteste Reaction statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Mit der Flasche, in welcher das Gemisch gemacht wird, verbindet man drei wulstige Flaschen; die erste bleibt leer, in die zweite gibt man Wasser und in die dritte eine Alkalilösung. Die Reaction hat erst dann vollständig statt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15–20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flasche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine krystallinische Substanz, welche man für Bromkohlenstoff hält. In der Flasche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemischt zurück.

Man gibt die Produkte dieser beiden Flaschen zusammen und schüttelt sie mit Schwefelsäure, welche das Bromal abscheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beschrieben werden.

Das Bromal ist flüchtig, farblos, fühlt sich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verschwinden, indem sich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich im Wasser auf. Wird die Auflösung abgedampft, so erhält man große Krystalle von wasserhaltigem Bromal. Dieses ist äußerst leicht schmelzbar und zerfließt schon in der Hand. Das wasserfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Krystalle, welche denen des hydratischen Bromals sehr ähnlich sind. Die concentrirte Schwefelsäure entzieht dem wasserhaltigen Bromal das Wasser und es bildet sich wieder wasserfreies Bromal. Letzteres löst Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenso löst es auch Schwefel und Phosphor auf. Die wasserfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die wasserhaltigen Alkalien ihm Brom und

verwandelt es in Bromoform. Zugleich bildet sich etwas arseniksaures Alkali.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Bromals wird wahrscheinlich durch $C^8 H^2 O^2 Br^6$ und die des hydratischen Bromals durch $C^8 H^2 O^2 Br^6, H^4 O^2$ ausgedrückt.

Die Details über diesen Körper und die Theorie seiner Reaction werden viel leichter begreiflich seyn, nachdem wir zuvor das Chloral und Chloroform näher betrachtet haben werden, indem zwischen beiden Körpern eine vollkommene Analogie zu existiren scheint.

Noch kennt man kein Jodal, weiter unten aber wird das Jodoform abgehandelt werden.

Das Jod ist im Alkohol ziemlich auflöslich und färbt diesen braun. Bereitet man eine in der Wärme gesättigte Auflösung, so setzt diese beim Erkalten wieder kleine glänzende Krystalle von Jod ab. Durch Wasser wird diese Auflösung getrübt und Jod als braunes Pulver daraus gefällt. Sie zerfällt sich allmählig, besonders unter Einwirkung der Wärme; es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure und zuletzt verbreitet sich ein ätherähnlicher Geruch. Es würde interessant seyn, den Alkohol der Einwirkung des Jods, z. B. bei 100° Hitze auszusetzen, und dann die mit der Jodwasserstoffsäure zugleich sich bildenden Produkte näher zu untersuchen.

3175. Das Kalium und Natrium zerlegen den Alkohol langsam, läßt man aber Wärme mitwirken, so entwickelt sich sehr viel Kohlenwasserstoff.

3176. Die Einwirkung der Säuren auf den Alkohol ist so merkwürdig, daß wir uns ganz ausführlich in den folgenden Artikeln darüber verbreiten müssen. Es löst derselbe fast alle starken Säuren auf und liefert, indem er auf dieselben reagirt, dreierlei Produkte damit.

Bald verliert er die Hälfte seines Wassers und verwandelt sich in Aether; auf solche Weise wirken die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure und Fluoborsäure auf ihn.

Bald bemächtigt sich die Säure des Kohlenwasserstoffs und bildet mit dieser Basis Neutralsalze. Dieser Fall findet statt bei der Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoffsäure, ferner bei

der Oxalsäure, Benzoesäure und den meisten übrigen Säuren.

Bald verbinden sich die Säuren mit Doppelkohlenwasserstoff, aber so daß sie saure Salze bilden, welche, wenn sie mit Mineralbasen neutralisirt werden, eigenthümliche Doppelsalze geben. Dieß sind die sauren Salze des Kohlenwasserstoffs, welche als Schwefel-Phosphor- und Oxal-Weinsäure bekannt sind. Bis jetzt sind es bloß die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, die man auf diese Weise mit dem Doppelkohlenwasserstoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerstoff ab; dieß ist der Fall bei der Chlorsäure, Bromsäure, Chromsäure etc.

Die wasserfreie Schwefelweinsäure löst sich in reinem Alkohol auf und liefert sogleich ein Bisulphat von Kohlenwasserstoff, das weiter unten beschrieben werden wird unter dem Namen Aethionsäure. Zugleich bildet sich auch wasserhaltige Schwefelsäure.

Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol, so wird viel Wärme frei; es bildet sich auch ein doppeltschwefelsaurer Kohlenwasserstoff, dieser aber ist die Schwefelweinsäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelsäure noch mehr Wasser auf. Enthält aber die Schwefelsäure schon zu viel Wasser, so wirkt sie nicht schon beim bloßen Mischen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinsäure.

Erhitzt man zwei Theile concentrirte Schwefelsäure mit einem Theil Alkohol, so erhält man das unter dem Namen Aether bekannte Produkt, welches Alkohol ist, der die Hälfte seines Wassers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so erhält man auch noch Aether, aber es bildet sich dann zugleich auch eine Substanz, die man schweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so entbindet sich hauptsächlich Doppelkohlenwasserstoff; zugleich bildet sich

auch Aether und schweres Weindöl, allein viel weniger als in den vorerwähnten Fällen.

Die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf den Alkohol ist bisher noch nicht näher erforscht worden. Die wasserhaltige Phosphorsäure löst sich sehr leicht in dieser Flüssigkeit auf und gibt sogleich, leichter aber noch unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, Schwefelweinsäure. Erhitzt man das Gemenge noch stärker, so bekommt man Aether.

Die Arseniksäure gibt mit dem Alkohol auch Aether, noch aber hat man die Bildung einer Arsenikweinsäure nicht nachgewiesen.

Auf gleiche Weise verhält sich die Fluoborsäure.

Der Alkohol und die Salpetersäure reagiren sehr heftig aufeinander. Mischt man Alkohol mit dem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich das Gemenge sehr stark, fügt man aber zugleich noch etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, so kann selbst eine Entzündung statt finden. Wendet man weniger starke Salpetersäure an, und erwärmt das Gemenge gelinde, so kocht es bald. Führt man fort zu feuern, so wird die Reaction so lebhaft, daß selbst eine Explosion erfolgen kann. Es entbindet sich nun Kohlensäure, Stickstoffoxyd und Salpeteräther; in der Flüssigkeit erzeugt sich zugleich Essigsäure, Oxalwasserstoffsäure und auch Oxalsäure. Letztere kann sogar krystallinisch dargestellt werden, obschon in geringer Menge.

Gehörig verdünnter Alkohol kann mit Chlorsäure und Bromsäure gemischt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wasserfreier Alkohol verhält sich dagegen nicht so; die Bromsäure verwandelt ihn in Essigäther, während Brom frei wird. Die concentrirte Chlorsäure verwandelt ihn in concentrirte Essigsäure, ohne daß dabei Kohlensäure gebildet wird. Dieser Versuch ist mit Gefahr verbunden, indem das Gemenge oft explodirt. Mischt man die Chlorsäure nur mit wenig Alkohol, so entzündet sich dieser und verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Säure. Ist der Alkohol mit einer größern Menge Wassers verdünnt, so verwandelt ihn die Chlorsäure in Essigäther.

3177. Der Alkohol und die Säuren bieten schon durch bloßes Vermengen miteinander eine andere Reihe von Erscheinungen dar, welche Chevreul zuerst beobachtete und über die Pelouze später sehr interessante Untersuchungen anstellte.

Der Alkohol, der Aether, der Essigäther und ohne Zweifel viele ähnliche Flüssigkeiten hüllen mehr oder minder die Eigenschaften selbst der kräftigsten Säuren ein. So reagirt z. B. die concentrirte mit Alkohol gemischte Schwefelsäure auf kein neutrales kohlensaures Salz; dagegen aber wirkt sie auf das essigsaure Kali ein und entbindet daraus ziemlich viele Dämpfe von Essigsäure gemengt mit Essigäther.

Salzsäure im Alkohol aufgelöst, wirkt ebenfalls nicht auf kohlensaures Kali, zersetzt aber die Kreide, den Marmor und die Carbonate vom Strontian, der Magnesia und dem Natron.

Die Salpetersäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das kohlensaure Kali nicht; sie wirkt dagegen lebhaft auf den kohlensauren Kalk und Strontian und langsam auf die Carbonate von Magnesia, Baryt und Natron.

Die Essigsäure, Weinsäure und Paraweinsäure im Alkohol aufgelöst, zersetzen kein kohlensaures Salz.

Die Zitronensäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das Kali- und Magnesiacarbonat, wirkt aber nicht auf das Baryt- Strontian- und Kalksalz.

Die Dralsäure wirkt auf die Strontian-, Kalk- und Magnesiacarbonate, zersetzt aber die von Kali und Kalk nicht.

Diese Versuche zeigen, daß eine alkoholhaltige Flüssigkeit gegen die Reactionspapiere und gegen gewisse Reagentien neutral sich verhalten kann, obschon sie eigentlich sehr sauer ist. Selbst etwas Wasser würde nicht hinreichen, um die saure Reaction hervorzurufen, denn wenn man Essigsäure im Alkohol aufgelöst mit einer wäßrigen Auflösung von kohlensaurem Kali mischt, so wird dieses letztere Salz unverändert wieder gefällt.

Diese verschiedenen Thatsachen lassen sich nicht genügend erklären. Man sieht wohl, daß der Alkohol, der die Elektrizität nicht leitet, mit den Säuren schlecht leitende Gemenge bildet; wenn aber diese Ursache allein diese Erschei-

nungen hervorriefe, so könnte gar keine Reaction statt finden, was doch offenbar gegen die Erfahrung spricht. Man muß also den Grund in der verschiedenen Löslichkeit der angewandten oder erzeugten Substanzen suchen und in diesen Erscheinungen eine neue Anwendung der Berthollet'schen Geseze erblicken.

3178. Der Alkohol löst das Kali- und Natronhydrat auf. Im ersten Augenblick lösen sich diese Körper darin auf, ohne eine Veränderung zu bewirken, allein nach einigen Stunden beginnt eine Reaction, die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird nach und nach immer dunkler und zuletzt ganz braun. Die Veränderung, welche der Alkohol unter diesen Umständen erleidet, ist noch nicht näher untersucht worden. Gewiß ist es, daß die Luft dabei eine bedeutende Rolle spielt, allein man kann nicht sagen, ob der Alkohol und das Alkali bei Ausschluß der Luft sich nicht verändern würden. Bis jetzt hat man die Produkte, die aus der Reaction hervorgehen, welche bei dem Kontakte der Luft statt findet, noch nicht näher untersucht. Es scheint sich ein Harz und Essigsäure zu bilden. Die Flüssigkeit setzt kein kohlensaures Kali ab; und wenn man sie abkocht, so tritt ein Konzentrationsgrad ein, bei welchem die braune Substanz zerstört wird und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kohlenkruste bildet, unter welcher man geschmolzenes farbloses Kalihydrat findet. In diesem Zustand enthält es genau so viel Wasser als es Krystallisationswasser bedarf und erstarrt dann beim Erkalten. Während die braune Substanz zerstört wird, bildet sich etwas Kohlensäure, die sich mit dem Alkali vereinigt.

Das Lithion, der Strontian und selbst der Kalk lösen sich als Hydrate im Alkohol nur in geringer Menge auf. Es scheint aber, als ob der Alkohol mit diesen Basen eigentliche unlösliche Verbindungen bilden könne. Indessen wird er alkalisch, aber die Reaction wird erst nach der Verdampfung des größten Theils vom Alkohol bemerkbar. Das Ammoniak wird vom Alkohol in bedeutender Menge absorbiert.

Der Alkohol löst die Sulphuride der Leichtmetalle auf, und zwar die höchsten Schwefelungsstufen am leichtesten.

3179. Unter den Chloriden, Bromiden und Jodiden die in Wasser löslich sind, gibt es nur Wenige, die sich nicht zu

Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entwärme auf und die concentrirte Flüssigkeit, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

erhielt sogar Verbindungen des Alkohols mit des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigen-

interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, die höchst merkwürdige Reactionen darböten.

Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen derselben mehr oder minder leicht auf, indem er krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen das Krystallisationswasser spielt. Um ähnliche zu darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die an angewendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graue Verbindungen dieser Art untersucht.

Salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in großer Menge auf, daß nur vier Theile kalten und kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzen 73 Proz. Alkohol enthalten.

Wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol leicht, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Verbindung gleich der vorigen und enthält 41 Proz.

Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten Lösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, gemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil vieler Getränke, und zwar des Weins, des Biers, aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin gebraucht man ihn als Lösungsmittel der wirksamen Stoffe in Arzneikörpern an; die so erhaltenen Produkte nennt man Alkohole.

gleich auch im Alkohol auflösen. Man benützt diese Eigenschaft bei der Analyse, um einige Verbindungen dieser Gattung zu scheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich ist, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen sind die genannten Verbindungen im Alkohol weniger löslich als im Wasser.

Man benützt auch diese auflösende Eigenschaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingeistigen Auflösung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorstrontium gibt eine purpurrothe Flamme; selbst das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Ansehen.

Der Alkohol löst nicht nur diese binären Verbindungen auf, sondern verbindet sich auch mit ihnen und spielt die nämliche Rolle wie das Krystallisationswasser.

So viel ich weiß, verdankt man Dumas die erste Beobachtung dieser Art. Er hat eine eigentliche krystallisierbare Verbindung zwischen dem Alkohol und dem Antimonchlorid entdeckt. Diese Verbindungen sind weder genau untersucht, noch scharf bestimmt, aber sie verdienen gewiß die Aufmerksamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beispiele dieser Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Versuche angestellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet sich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löst sich in dieser Flüssigkeit auf. Die Temperatur erhebt sich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflösung ist dick, klebrig und durchsichtig; sie kocht bei 86° . Läßt man sie im gesättigten Zustande erkalten, so liefert sie rechtwinkelige blättrige Krystalle. Der Luft ausgesetzt, ziehen diese schnell Feuchtigkeit an. Diese Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das wasserfreie Zinkchlorid verbindet sich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflösung, welche, nachdem sie concentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüssig und klebrig wie stark eingekochter Syrup erscheint. Sie setzt bald unregelmäßige Krystalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die concentrirte Flüssigkeit liefert Krystalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt sogar Verbindungen des Alkohols mit den Chloriden des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst wahrscheinlich, daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigenschaft besitzen.

Es wäre interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen Auflösungen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchst merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen und löst viele derselben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche Verbindungen darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graham hat einige Verbindungen dieser Art untersucht.

Die salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in so bedeutender Menge auf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. dieses Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen Auflösungen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzbar sind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol sehr leicht auf, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten als Auflösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft wendet man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Eiders und aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte heißen Tinkturen.

Im Handel findet man nie absoluten Alkohol, sondern dieser enthält stets etwas Wasser, und heißt dann Weingeist; der schwächste aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet sich nicht immer nach dem Gehalt an absolutem Alkohol, sondern hängt auch größtentheils von seinem Aroma oder seinem eigenthümlichen Geschmack ab. Die Weingeistsorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man schnell und sicher den Alkoholgehalt einer jeden geistigen Flüssigkeit bestimmen kann.

Dieses Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es sich nämlich darum handelt, eine Flüssigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Wasser und irgend eine salzige oder zuckerige Substanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beschrieben sind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede ist.

Handelt es sich dagegen um die Untersuchung einer Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, so ist es schon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatur zu bestimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieser Getränke angeben.

Ehedem begnügte man sich mit sehr unvollkommenen Verfahrensgarten. Noch vor 100 Jahren schrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeist darauf zu gießen und diesen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, so wurde der Weingeist für gut gehalten; im entgegengesetzten Falle aber wurde er verworfen. Es ist klar, daß der spirituöse Theil, nachdem er verbrannt ist, einen wäßrigen Rückstand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demselben Weingeiste entweder sich entzünden, oder auch ganz unverbraunt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Diese Probe wurde also aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein stark in einer Flasche, so bilden sich auf der Oberfläche desselben eine Menge Tröpfchen, und man sagt dann der Weingeist perlt. Diese Eigenschaft besitzt der Branntwein, der die holländische Probe

t, oder auf Cartiers Aräometer 19° zeigt und ungefähr Hälfte seines Volums absoluten Alkohol enthält. Diese Brantweinsorte gab einen festen Anhaltspunkt, auf welchen alle im Handel vorkommenden Weingeistsorten bezog.

Man nennt demnach Dreifünftel Spiritus denjenigen, von welchem 3 Volume mit 2 Volumen Wasser gemischt, 5 Volume Brantwein von 19° oder von der holländischen Probe geben;

Dreisechstel Spiritus ist derjenige, von welchem 4 Maas mit 3 Maas Wasser gemischt, 6 Maas Brantwein von 19° geben. Dieser Dreisechstel Spiritus ist der gewöhnliche Weingeist des Handels, welcher auf Cartiers Aräometer 33° zeigt;

Dreisiebentel Spiritus ist ein Weingeist, von dem 5 Maas mit 4 Maas Wasser gemischt, 7 Maas Brantwein von 19° geben. Man muß also die Bedeutung dieser allge- in üblichen Ausdrücke kennen.

In Frankreich ist das gesetzlich eingeführte Aräometer, mittelst dessen man den Alkoholgehalt der käuflichen Weingeist- und Brantweinsorten bestimmt, das Alkoholmeter von Gay-Lussac, welches unmittelbar die Volumprocente von absolutem Alkohol angibt, die in der zu prüfenden Flüssigkeit enthalten sind. Der Versuch muß bei 15° C gemacht werden. Ist die Temperatur höher oder niedriger, so findet man aus den sorgfältig berechneten Correctionstafeln unmittelbar den wahren Alkoholgehalt der Flüssigkeit. Dieses Instrument nebst der Anweisung und den Tafeln liefert Collardeau in Paris.

Marozeau hat eine Reihe von Versuchen damit gemacht, um die den verschiedenen Graden des Instruments entsprechenden Dichtigkeiten zu bestimmen. Wir geben hier diese Tafel, welche uns als Vergleichungspunkt dienen wird.

Die Alkoholmetergrade drücken die Procente des bei der Temperatur von 15° C in der Flüssigkeit enthaltenen absoluten Alkohols in Volumen aus.

Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0,879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Die Tafeln, welche Gay-Lussac bekannt gemacht hat, können auch durch folgende von Francœur angegebene Formel ersetzt werden, nach welcher die von der Temperatur herührenden Unterschiede corrigirt werden können:

$$\text{Alkoholgehalt} = c + 0,4 t$$

wenn c den Alkoholmetergrad und t die Temperatur über oder unter 15° ausdrückt. Ist also z. B. der Alkoholmetergrad 70° und die Temperatur 25° , so würde man haben:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 - (0,4 \times 10 = 66$$

Wenn der Alkoholmeter 70° zeigte und die Temperatur wäre 5° , so hätte man:

$$\text{Alkoholgehalt} = 70 + (0,4 \times 10 = 74.$$

3182. Außer dem Alkoholmeter von Gay-Lussac gebraucht man im Handel auch eine Branntweinwage, bekannt unter dem Namen von Cartier's Aräometer. Der allgemeine Gebrauch dieses Instrumentes machte, daß man sowohl im Handel als auch bei den Chemikern sehr vertraut mit den Graden dieses Aräometers wurde, denn man bedient sich nun seit langer Zeit schon desselben, um den Gehalt der schwächern Alkoholsorten zu bestimmen.

Marozeau hat auch dafür eine Tafel entworfen, in welcher für die Grade des Cartier'schen Aräometer die entsprechenden Dichtigkeiten angegeben sind und wodurch dieses Instrument mit dem Alkoholmeter ziemlich nahe vergleichbar wird. Ich sage ziemlich nahe, denn nicht selten findet man Cartier'sche Aräometer, welche fast um einen Grad unrichtig sind, und fast alle, statt im destillirten Wasser auf Null zu stehen, zeigen eigentlich einen halben oder drei Viertel Grade.

Die Versuche wurden bei $12,5^{\circ}$ C. gemacht.

Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.
10	1,000	22	0,916	34	0,845
11	0,992	23	0,909	35	0,840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,891	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794
21	0,922	33	0,851		

3185. Die Versuche Gay-Lussac's sind mit äußerster Sorgfalt und Genauigkeit angestellt, aber dieser Gelehrte hat nur die auf die Anwendung seines hunderttheiligen Alkoholometers sich beziehenden Grade bekannt gemacht, ohne das spezifische Gewicht anzugeben, von dem er bei Bestimmung dieser Grade ausgegangen ist.

Da zuweilen der Fall eintritt, daß man, um den Gehalt eines Alkohols aufzufinden, das spezifische Gewicht desselben bestimmt, so wünscht man etwas Genaueres als die bereits angeführte Tafel von Marozeau zu haben; denn in dieser sind bloß aus den beobachteten Alkoholmetergraden die Dichtigkeiten bestimmt worden, was keine große Genauigkeit geben konnte.

Tralles in Berlin hat 1811 eine Reihe von Tafeln bekannt gemacht, welche er nach den Versuchen Gilpin's entwarf, von denen später noch die Rede seyn wird. Ist das spezifische Gewicht eines alkoholhaltigen Gemisches gegeben, so läßt sich aus diesen Tafeln ganz genau der Gehalt an absolutem Alkohol finden. Diese Tafeln finden jedesmal dann eine nützliche Anwendung, wenn man das spezifische Gewicht einer alkoholhaltigen Mischung bestimmt hat, um daraus den wahren Gehalt zu finden.

Volum.-Alkoholprocente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum.-Alkoholprocente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum.-Alkoholprocente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum.-Alkoholprocente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.
0	0,9991	—	27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9961	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	32	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8489	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	9526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	98	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. Da die vorstehende Tafel für die Temperatur von 15,5° C berechnet ist, so ist erforderlich, daß die bei un-

bern Temperaturen erhaltene Resultate corrigirt werden, man den Alkoholgehalt, den sie ausdrücken, danach bestimmen kann. Dieß geschieht sehr leicht mit Hilfe der folgenden Tabelle, welche die Zahlen angibt, die man entweder zu dem specifischen Gewichte addiren oder davon abziehen muß, um die Dichtigkeit zu erhalten, welche der Temperatur von 15,5° entspricht.

In dieser Tafel ist zugleich die Ausdehnung des Glases bei der Correctur der Dichtigkeiten berücksichtigt, und es dieß demnach die absoluten Dichtigkeiten.

T a f e l II.

Volum-Alkohol- procente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, welche, wenn sie zu der Dichtigkeit addirt werden, das specif. Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Spalte bemer- kten Temperatur angeben.					
		+ 12,78	+ 10	+ 7,22	+ 4,44	+ 1,67	—
0	0,9991	4	7	9	9	9	
5	0,9919	4	7	9	10	10	
10	0,9857	5	9	12	14	15	
15	0,9802	6	12	17	21	23	
20	0,9751	8	16	23	29	35	
25	0,9700	10	21	31	39	48	
30	0,9646	13	26	39	51	62	
35	0,9583	16	31	46	61	75	
40	0,9510	18	35	52	70	87	1
45	0,9427	19	39	57	76	94	1
50	0,9335	20	40	60	80	99	1
55	0,9234	21	42	63	84	104	1
60	0,9126	22	43	65	86	107	1
65	0,9013	22	45	67	88	109	1
70	0,8892	22	45	68	90	112	1
75	0,8765	23	46	68	91	113	1
80	0,8631	23	47	70	92	115	1
85	0,8488	23	47	70	93	116	1
90	0,8332	24	48	71	94	117	1

Fortsetzung der Tafel II.

Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, die, wenn sie von der Dichtigkeit abgezogen werden, das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.							
	18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	26,27° C.	29,44° C.	32,22° C.	35° C.	37,78° C.
0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
9919	5	11	18	25	33	42	51	62
9857	6	13	20	29	37	47	57	68
9802	7	15	25	34	44	55	67	79
9751	9	19	30	41	53	66	79	93
9700	11	24	36	50	63	78	93	109
9646	14	28	43	59	75	91	108	125
9583	17	33	50	68	86	104	122	141
9510	18	37	56	75	94	114	134	154
9427	20	40	60	80	101	122	143	164
9385	21	42	63	84	106	128	150	178
9236	22	43	65	87	109	132	155	173
9126	22	44	67	90	113	136	159	178
9013	22	45	68	92	115	138	162	183
8892	23	46	69	93	117	141	165	187
8765	23	46	70	94	119	143	167	190
8631	23	47	71	96	120	144	169	192
8488	24	48	72	96	121	145	170	195
8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. Die folgende Tafel gibt die scheinbaren Dichtungen an, so wie man sie unmittelbar erhält, wenn man den Alkohol in einem Glasgefäß wägt, ohne eine Korrektion für Ausdehnung dieses letztern zu machen. Sie ist also bequemer als die vorige und vereinfacht die Berechnung.

Tafel III.

Alkohol-Procente.	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.	
0	9994	9997	9997	9968	9997	9
5	9924	9926	9926	9926	9925	9
10	9868	9868	9868	9867	9865	9
15	9823	9822	9820	9817	9813	9
20	9786	9782	9777	9772	9768	9
25	9752	9745	9737	9729	9720	9
30	9715	9705	9694	9683	9671	9
35	9668	9655	9641	9627	9612	9
40	9609	9594	9577	9560	9544	9
45	9535	9518	9500	9482	9464	9
50	9449	9431	9413	9393	9374	9
55	9354	9335	9316	9295	9275	9
60	9249	9230	9210	9189	9168	9
65	9140	9120	9099	9078	9056	9
70	9021	9001	8980	8958	8936	8
75	8896	8875	8854	8832	8810	8
80	8764	8734	8721	8699	8676	8
85	8623	8601	8579	8556	8533	8
90	8469	8446	8423	8401	8379	8

Alkohol-Procente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9976	9970	99
5	9919	9915	9909	9903	9897	98
10	9857	9852	9845	9839	9831	98
15	9802	9796	9789	9779	9771	97
20	9751	9743	9733	9723	9713	97
25	9700	9690	9678	9666	9653	96
30	9646	9633	9619	9605	9590	95
35	9583	9567	9551	9535	9518	95
40	9510	9493	9474	9456	9438	94
45	9427	9408	9388	9369	9350	94
50	9335	9315	9294	9274	9253	93
55	9234	9213	9192	9171	9150	93
60	9126	9105	9083	9061	9039	92
65	9013	8992	8969	8947	8924	91
70	8892	8870	8847	8825	8801	90
75	8765	8743	8720	8697	8673	89
80	8631	8609	8585	8562	8538	88
85	8488	8465	8441	8418	8394	87
90	8342	8309	8285	8262	8239	86

3186. Endlich findet man in der folgenden Tafel die ge absoluten Alkohols bei $15,5^{\circ}\text{C.}$, welche eine alkoholi- Flüssigkeit enthält, deren Dichtigkeit man bei irgend einer peratur bestimmt, wodurch sie alle auf eine gemeinschafts Einheit reduziert werden.

Der Alkohol ist in Prozenten des Volums ausgedrückt, es die Flüssigkeit haben würde, wenn man sie auf $15,5^{\circ}$ girt.

T a f e l I V.

	T e m p e r a t u r					
	+ $1,11^{\circ}\text{C.}$	+ $1,67^{\circ}\text{C.}$	+ $4,44^{\circ}\text{C.}$	+ $7,22^{\circ}\text{C.}$	+ 10°C.	+ $12,78^{\circ}\text{C.}$
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
0	9868	9869	9868	9867	9865	9861
5	9823	9822	9820	9817	9813	9807
0	9786	9782	9777	9772	9766	9759
5	9753	9746	9738	9729	9720	9709
0	9717	9707	9695	9684	9672	9659
5	9671	9658	9644	9629	9614	9599
0	9615	9598	9581	9563	9546	9528
5	9544	9525	9506	9486	9467	9447
0	9460	9440	9420	9399	9378	9356
5	9368	9347	9325	9302	9279	9256
0	9267	9245	9222	9198	9174	9150
5	9162	9138	9113	9088	9063	9038
0	9046	9021	8996	8970	8944	8917
5	8925	8899	8873	8847	8820	8792
10	8798	8771	8744	8716	8688	8659
15	8663	8635	8606	8577	8547	8517
20	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Fortsetzung der Tafel IV.

Alkohol-Procente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	9889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9241	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Beim Gebrauche dieser verschiedenen Tafeln darf man nie vergessen, daß der Alkohol dem Volum nach in denselben bestimmt ist. Mit Hilfe seiner Dichtigkeit läßt sich das entsprechende Gewicht wieder finden.

Die von Gilpin entworfenen Tafeln enthalten den Alkohol dem Gewichte nach ausgedrückt, allein in diesen wurde der Alkohol von 0,825 sp. Gew. und nicht der absolute Alkohol als Norm angenommen. Wollte man daher diese Tafeln gebrauchen, so müßte man erst durch Rechnung die Menge des absoluten Alkohols bestimmen, welche den Normalalkohol

ausdrückt, und dann bieten sie keinen Vortheil mehr vor den übrigen Tafeln dar.

A e t h e r.

Synon. Schwefeläther, Schwefelnaphtha, Vitriolnaphtha. **Lat.** Aether sulphuricus, Naphtha. **Franz.** Ether, Éther sulphurique.

Scheele, Opuscula II, 132. — Duhamel und Grosse, Memoires de l'Academie des Sciences. 1734. p. 41. — Hellot, ebendas. 1735. p. 237 und 1739. p. 62. — Cadet, ebendas. 1774. p. 524. und 1780. p. 274. — Hermbstädt, dessen chem. Versuche und Beob. I, 45 und 116. — Schrader, Trommsdorff Journ. der Pharm. III, 2, 133. Lomig, Crell Ann. 1796. I, 429. — Rose, Scherer Journ. IV, 253. — Beres, Pelletier, Dabit, Fourcroy und Bauquelin, Cadet, Proust, Scherer Journ. VI, 436. — Theod. Saussure, Gilbert Ann. XXIX, 18. — Laudet, Ann. de Chim. XXXIV, 282. — Dabit, ebendas. S. 289. — Bussy, Journ. de Pharm. X, 202. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. VC, 311. und Ann. de Chim. et Phys. II, 98. — Berthollet, Mem. de l'acad. des sciences. 1785. und Ann. de Chim. et Phys. I, 426. — Defosse, Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. VI, 1, 164. — Dalton, Schweigg. Journ. XXVIII, 363. — P. J. G. Boullay, Ann. de Chim. LXII, 192 und Gilbert Ann. XXXIV, 270, ferner Schweigg. Journ. III, 394. — Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. — Bucholz, Brandes Archiv f. d. Pharm. XVII, 77. — Geiger, Buchner Rep. f. d. Pharm. VII, 122 und XI S. 58. — Duflos, ebendas. XXXII, 335. Soltmann und Wittstock, XX, 461. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXX, 253. — Genell, ebendas. II, 190. Liebig, ebendas. LV, 113 und Ann. d. Pharm. IX, 1. Mitscherlich, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 433 und Poggendorffs Ann. XXXI, 273. — Charlaue, Erdmann und Schm. Seidels Journ. f. p. Ch. VII, 457.

3187. Die ersten Vorschriften zur Bereitung des Aethers sind schon im Jahr 1540 durch Valerius Cordus gegeben worden, welcher ihn Oleum vitrioli dulce genannt hat; es ist jedoch nicht zu bezweifeln, daß diese falsche Benennung oft eine Verwechslung des wahren Aethers, der nicht ölig ist, mit einem andern Körper veranlaßte, nämlich mit dem schwe-

felsauren Doppelkohlenwasserstoff, welcher ganz das Aussehen eines Oeles hat. Auf diese Weise wurde der eigentliche Aether verkannt. Erst zwei Jahrhunderte später hat Frobenius, ein sonst unbekannter Chemiker, dessen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Existenz des Aethers klar dargethan und ihn auch zuerst also genannt. Die sehr werthwürdigen physikalischen Eigenschaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß seine neue Erscheinung, welche im Jahr 1720 statt hatte, mit einem gewissen Enthusiasmus aufgenommen wurde. Das ätherische Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hanfman und später in Frankreich durch Groffe nachgemacht. Newton kannte auch diesen Körper, beschrieb seine Bereitungsart mittelst Alkohol und Schwefelsäure und ungeachtet dieser Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darstellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überschüssig vorhandenen Alkohol zu scheiden und versuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätherischen Oeles oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügerische Beschreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis“, für wahr hielt.

Groffe rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol vorsichtig zu destilliren; das erste Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demselben vom Wasser geschieden hatte, destillirte er ihn bei sehr gelinder Hitze über kohlensaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in diesem alten Verfahren, sogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether ist farblos, sehr flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen starken und durchdringenden Geruch, schmeckt anfangs scharf, brennend und süßlich, dann er-

ichend. Er reagirt weder sauer noch basisch, leitet die Elek-
tricität nicht und bricht das Licht stark.

Der Aether ist eine der flüchtigsten Flüssigkeiten. Er
kocht nach Gay-Lussac bei $35,6^{\circ}$ C., wenn das Barometer
auf 0,76 Meter steht. Diese große Flüchtigkeit zeigt sich schon,
wenn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch seine
rasche Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derselben
merkbar wird. Diese Kälte kann bei sehr schneller Verflüchtigung
selbst sehr beträchtlich werden, denn wenn man die
Glocke eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun
selbe schnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baumwolle
mit Aether übergossen, so sinkt die Temperatur schnell
unter Null herab.

Die Spannung seiner Dämpfe nähert sich sehr der der
Wasserdämpfe, wenn man nämlich beide Flüssigkeiten bei gleichen
Abständen von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht.
Diese von Dalton gefundene Thatsache führte ihn auf die
Annahme, daß alle flüchtigen Flüssigkeiten demselben Gesetze
unterliegen, allein man fand dieses nicht bestätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der
Wärme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-
Lussac theilte die Resultate seiner über diesen Gegenstand
gemachten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das
Volum des Aethers, bei seinem Siedepunkt bestimmt, gleich
1000 angenommen ist.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf $35,6^{\circ}$, so kocht er
verflüchtigt sich unverändert. Der sich bildende Dampf

felsauren Doppelkohlenwasserstoff, welcher ganz das Ansehen eines Oeles hat. Auf diese Weise wurde der eigentliche Aether verkannt. Erst zwei Jahrhunderte später hat Frobenius, ein sonst unbekannter Chemiker, dessen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Existenz des Aethers klar bargethan und ihn auch zuerst also genannt. Die sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß seine neue Erscheinung, welche im Jahr 1720 statt hatte, mit einem gewissen Enthusiasmus aufgenommen wurde. Das ätherische Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hanckwitz und später in Frankreich durch Groesse nachgemacht. Newton kannte auch diesen Körper, beschrieb seine Bereitungsart mittelst Alkohol und Schwefelsäure und ungeachtet dieser Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darstellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überschüssig vorhandenen Alkohol zu scheiden und versuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätherischen Oeles oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügerische Beschreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis“, für wahr hielt.

Grosse rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol vorsichtig zu destilliren; das erste Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demselben vom Wasser geschieden hatte, destillirte er ihn bei sehr gelinder Hitze über kohlensaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in diesem alten Verfahren, sogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether ist farblos, sehr flüchtig, besitzt einen eigenthümlichen starken und durchdringenden Geruch, schmeckt anfangs scharf, brennend und süßlich, dann er-

frischend. Er reagirt weder säuer noch basisch, leitet die Elektricität nicht und bricht das Licht stark.

Der Aether ist eine der flüchtigsten Flüssigkeiten. Er kocht nach Gay-Lussac bei $35,6^{\circ}$ C., wenn das Barometer auf 0,76 Meter steht. Diese große Flüchtigkeit zeigt sich schon, wenn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch seine schnelle Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derselben fühlbar wird. Diese Kälte kann bei sehr schneller Verflüchtigung selbst sehr beträchtlich werden, denn wenn man die Kugel eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun dasselbe schnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baumwolle mit Aether übergossen, so sinkt die Temperatur schnell unter Null herab.

Die Spannung seiner Dämpfe nähert sich sehr der der Wasserdämpfe, wenn man nämlich beide Flüssigkeiten bei gleichen Abständen von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht. Diese von Dalton gefundene Thatsache führte ihn auf die Annahme, daß alle flüchtigen Flüssigkeiten demselben Gesetze unterliegen, allein man fand dieses nicht bestätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der Wärme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-Lussac theilte die Resultate seiner über diesen Gegenstand gemachten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das Volum des Aethers, bei seinem Siedepunkt bestimmt, gleich 1000 angenommen ist.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf $35,6^{\circ}$, so kocht er und verflüchtigt sich unverändert. Der sich bildende Dampf

ist leicht; berechnet man ihn auf 0° Temperatur und 0,76 Meter Barometerstand, so ist seine Dichtigkeit 2,565. Dieser Umstand, die leichte Entzündlichkeit und die große Flüchtigkeit des Aethers erklären die Unglücksfälle, welche dieses Produkt so oft schon verursacht hat, äußerst leicht. Gießt man nämlich Aether aus, so verbreiten sich seine Dämpfe schnell in die Umgebungen und sinken dann vermöge ihrer Dichtigkeit in die untern Räume des Zimmers. Ist man nicht weit von einem Kaminfeuer entfernt, so können sie sich entzünden und dann leicht die Entzündung bis zum Aether selbst fortpflanzen. In solchen Fällen muß man Geistesgegenwart genug behalten, um die Flasche auf der Stelle zu verschließen. Ist aber die Flasche groß und zerbricht sie, indem der Aether zugleich sich entzündet, so gibt es kein Mittel sich gegen die schrecklichen Folgen zu schützen, die dadurch veranlaßt werden. Viele Feuersbrünste und zahlreiche Opfer zeugen zur Genüge von der Gefahr und von der Nothwendigkeit, die größte Vorsicht zu beobachten, wenn man mit Aether umgeht. Die einfachste und natürlichste Vorsichtsmaßregel besteht darin, daß man den Aether in kleine Flaschen von etwa einem halben Liter Inhalt aufbewahrt und ihn beim Ausgießen stets ferne von einem brennenden Lichte oder dem Kamin hält.

Erfället man den Aether bis 31° unter Null, so beginnt er in weißen glänzenden Blättern zu krystallisiren; bei -44° bildet er eine starre weiße krystallinische Masse. Fourcroy und Bauquelin, welche diese Versuche machten, vergleichen die Krystalle mit denen des chloresauren Kalis oder der Benzoesäure. L'henard dagegen behauptet, daß der Aether bei 50° unter Null noch nicht gefriere; ebenso hat Bussy ihn nicht zum Erstarren bringen können, selbst indem er ihn der Kälte aussetzte, die durch Verdampfen der schweflichten Säure erzeugt wird, welche ungefähr 57° unter Null entspricht. Man sollte daher diese Thatsache durch neue Versuche ins Klare zu setzen suchen, denn der Irrthum, in welchen Fourcroy und Bauquelin sonach verfallen seyn müßten, ist schwierig zu erklären.

3189. Läßt man Aether als Dampf durch eine röthglühende Röhre streichen, so zerfällt er sich vollständig und liefert

fast dieselben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zusammensetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen strebt; allein die Resultate des Versuches sind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spur von Kohle und in der Vorlage condensiren sich 2 Procente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erscheint, zum Theil blättrig krystallinisch ist. Der krystallinische Theil ist im Alkohol löslich, während die zähe Flüssigkeit sich nur im Aether auflöst. Das Gas besteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlensäure.

Dieser Versuch, der von Th. v. Saussure mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, klärte die Natur des Aethers sehr auf, allein seine Zusammensetzung ist erst durch die nachstehenden Analysen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet sich äußerst leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerstoff gemengt, so verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlensäure, indem er sechs Volume Sauerstoffgas absorbirt. Enthält das Sauerstoffgas mehr als das Drittel seines Volums Aether, so ist die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektrischen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether schlagen, so verpufft dieser nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einige Tropfen Aether fallen, so reicht schon der sogleich sich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explodirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Lussac hat schon, indem er die von Th. von Saussure erhaltenen Resultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zusammenhielt, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers festgestellt. Später mittelst Kupferoxyd gemachte Analysen haben dieß vollkommen bestätigt. Der Aether besteht sonach aus:

8 At. Kohlenstoff	306,08	65,3
10 At. Wasserstoff	62,50	13,3
1 At. Sauerstoff	100,00	21,5
1 At. Aether	468,58	100,0

Oder mit andern Worten aus

1 At. Doppelkohlenwasserstoff	256,08	75,9
2 At. Wasser	112,20	24,1
1 At. Aether	468,58	100,0

Jedes Aetheratom repräsentirt vier Volume Dampf. Die Elementarformel dieses Körpers $C^8 H^{10} O$ zeigt schon, daß er die Hälfte weniger Wasser als der Alkohol enthält.

3190. Bis jetzt hat man hinsichtlich der Einwirkung des Aethers auf die verschiedenen chemischen Agentien noch wenig genaue Versuche angestellt. Die wichtigsten Resultate wollen wir hier aufzählen.

Setzt man ihn der Luft und dem Licht zum Beispiel in Flaschen aus, welche man von Zeit zu Zeit öffnet, so verändert er sich nach und nach, absorbiert Sauerstoff und verwandelt sich allmählig in Essigsäure und Wasser. Diese Umänderung findet, wie man behauptet, schneller statt, wenn man den Aether ganz einfach in Berührung mit der Luft setzt. Die Gegenwart der Essigsäure wird nicht sogleich erkannt, weil sie sich mit dem noch unzersetzten Aether verbindet und Essigäther bildet. Ist diese Umwandlung aber schon etwas weiter vorwärts geschritten, so reagirt der Aether sauer.

Es scheint demnach, daß der Aether schwierig zu conserviren sey, ohne daß er Essigäther oder Essigsäure bildet. Bis jetzt aber kennt man die Bedingungen der Veränderung, welche der Aether bei langsamer Einwirkung der Luft erleidet, noch nicht genau. Da der Essigäther vom Schwefeläther schwer zu unterscheiden ist, so läßt sich auch die Bildung desselben nicht sogleich im Entstehungsmomente nachweisen. Man müßte wasserfreien und wasserhaltigen Aether in Flaschen thun, welche Sauerstoffgas enthalten und die Produkte untersuchen, welche sich bilden, nachdem beide Stoffe eine Zeit lang miteinander in Berührung gewesen sind.

Wir müssen hier zugleich einige Worte von der Substanz erwähnen, welche Gay-Lussac beobachtet hat, als er reinen Aether untersuchte, der zwei Jahre lang in einer

damit ganz angefüllten Flasche gestanden hatte, die von Zeit zu Zeit geöffnet worden. Das spezifische Gewicht des Aethers war beträchtlicher und beim Abdampfen hinterließ es eine saure Flüssigkeit. Während dieser Operation stieg sein Siedepunkt allmählig von $35,6^{\circ}$ bis $55,6^{\circ}$. Der Rückstand löste sich in allen Verhältnissen im Wasser auf, roch wie ein Gemisch von Schwefeläther und Essigäther, und schmeckte brennend und anhaltend scharf; er enthielt Essigsäure. Die konzentrirte Schwefelsäure schied einige Tropfen eines klaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oels ab, welches sehr scharf schmeckte. Als man zu diesem Rückstand etwas Salzsäure und konzentrirte Schwefelsäure gab, und nun die Masse erkältete, setzten sich weiße Flocken daraus ab, welche bei 65° wie Wachs schmolzen. Diese Substanz konnte mit Wasser destillirt werden und nach dieser Operation krystallisirte sie in Prismen. Sie roch ätherartig und schmeckte brennend; im Aether löste sie sich leicht, und selbst das Wasser löste Spuren davon auf, indem es Geruch und Geschmack der Substanz annahm. Auf ein heißes Metallblech gebracht, verdampfte es und hinterließ eine Spur von Kohle. Wurde sie auf den Boden einer kleinen Glasröhre mit einigen Glasfragmenten und Baryt erhitzt, so explodirte sie und zerschmetterte die Röhre in tausend Splitter; daraus ist zu schließen, daß sie viel Chlor enthält, da sie sich in diesem Falle wie das Chloral verhielt. Das Kali löste sie auf und wenn man beide zusammen erhitzte, so bildete sich Chlorkalium.

3191. Das reine Chlorgas zerstört den Aether auf der Stelle unter Bildung einer rothen Flamme, mit Explosion und Kohlenabsatz. Man darf, um diese Erscheinungen zu beobachten, nur einige Tropfen Aether in eine Flasche mit Chlorgas geben. Ist das Chlor mit Kohlensäure gemengt, so entzündet sich das Gasgemenge erst beim Kontakte mit einer brennenden Kerze; es findet eine leichte Detonation statt und Kohle setzt sich ab. Dieser Kohlenabsatz ist noch beträchtlicher, wenn man, nachdem der Aether entzündet worden, ihn in Chlor bringt, wo er zu brennen fortfährt.

Das Chlor wird durch den Aether absorbirt, welcher sich in ein dem Chloralkoholöl ähnliches Del verwandelt, von

dem weiter unten die Rede seyn wird. Man hat mit Unrecht diese beiden Produkte öfter miteinander verwechselt.

Will man den Aether mit Chlor behandeln, so muß er kalt gehalten werden, weil sonst jede Chlorgasblase eine Entzündung bewirkt. Man umgibt daher die Flasche mit Eis. In dem Maasse aber als der Aether von dem Produkte der Reaction mehr und mehr aufnimmt, vermindert sich die Intensität dieser, und man kann nun das Eis wegnehmen und zuletzt die Flasche sogar mit warmem Wasser umgeben. Es bildet sich viel Salzsäure und ein öartiges Produkt, welches in einem Ueberschusse des Aethers aufgelöst bleibt.

Man schüttelt die Substanz mit Wasser, und läßt sie dann so lange kochen, bis der Siedepunkt fest stehen bleibt. Zuletzt wird sie destillirt.

Nach Liebig siedet sie bei 139° , und hat ein spez. Gewicht von 1,611. Sie ist ölig, und riecht aromatisch, und löst sich weder in Wasser noch in wässrigen Alkalien auf, von denen sie gar nicht angegriffen wird. In der Kälte widersteht sie der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure, wodurch sie sich von dem Del unterscheidet, welches durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erzeugt wird.

Mischt man diese Substanz mit einer weingeistigen Kalilösung, so wird viel Chlorkalium gebildet. Gibt man Wasser hinzu, so fällt ein ölig-aromatischer Körper nieder, der von eigenthümlicher Beschaffenheit zu seyn scheint; alle diese Erscheinungen erheischen eine neue Untersuchung.

Der Aether löst das Brom sehr leicht auf. Er scheidet selbst diesen Körper aus dem Wasser ab, indem er sich gelblichroth färbt. Anfänglich löst sich das Brom auf, ohne den Aether zu verändern, allein läßt man eine solche Auflösung einige Tage lang stehen, so verliert sie ihre Farbe. Sie enthält dann Bromwasserstoffsäure und eine ätherartige Bromverbindung.

Das Jod löst sich gleichfalls im Aether auf. In der braunen Auflösung erzeugt sich nach und nach Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich eine andere Substanz, welche noch nicht weiter berücksichtigt worden ist.

Der Schwefel löst sich in kleiner Menge, aber ziemlich leicht im Aether auf, selbst bei niedriger Temperatur. Die Auflösung ist farblos, und riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel und kann selbst mit etwas Wasser gemischt werden, ohne daß dieser Körper sich absetzt. An der Luft wird die Auflösung sauer und durch Abdampfen erhält man den Schwefel wieder in feinen Nadeln.

Der Aether löst etwas mehr Phosphor und zwar ungefähr 2,66 Prozente seines Gewichtes auf. Die Auflösung ist farblos und leuchtet im Dunkeln. An der Luft wird sie sauer und wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, setzt sich Phosphor daraus ab. Wenn man, nachdem die Hälfte des Aethers davon abdestillirt worden, den Rückstand erkalten läßt, so krystallisirt der Phosphor daraus. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, trübt sich die Auflösung und setzt rothe Flocken ab. Ist Phosphor im Ueberschuß vorhanden, so wird er selbst roth.

3192. Der Aether löst sich in einer gewissen Menge Wassers auf und zwar erfordert ein Theil desselben neun Theile vom Letztern. Die Auflösung verliert ihren Aether in der Wärme. Auch umgekehrt löst der Aether etwas Wasser auf, so daß, wenn er mit Wasser geschüttelt wird, er stets davon enthält. Man befreit ihn vom Wassergehalt durch Schütteln mit Chlorcalcium.

Der Aether verbindet sich mit einer kleinen Menge Schwefelsäure nicht, mischt man aber beide Flüssigkeiten zu gleichen Theilen miteinander, so findet eine Verbindung statt und das Gemenge wird schwarz. Destillirt man dasselbe, so erhält man süßes Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure, schweflichte Säure und Wasser, indem ein anfänglich harziger, dann kohliger Körper zurückbleibt.

Der Aether und die Salpetersäure zersetzen sich, wenn sie miteinander erhitzt werden und man bekommt Kohlensäure, Essigsäure und Dralsäure.

Der Aether mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, dem er seinen Geschmack und Geruch mittheilt; die Gegenwart des Alkohols gibt sich durch die größere Dichtigkeit

und den höhern Siedepunkt der Flüssigkeit zu erkennen. Man wendet ein Gemisch von zwei Theilen Alkohol und einem Theil Aether in der Modifikation unter dem Namen *Ossmann's Tropfen* (*Liquor anodynus Hoffmanni*) an.

Die Alkalien wirken nur schwach auf den Aether ein; operirt man aber unter dem gleichzeitigen Einflusse der Kälte, so entsteht besonders bei Anwendung einer gelinden Salpetersäure, welche sich mit dem Alkali verbindet, ein Oxyd, man den Aether in verschlossenen Gefäßen mit Kalium oder Natriumhydrat, so erhält er einen übeln Geruch und löst eine geringe Menge des Alkalis auf.

Das Ammoniakgas wird vom Aether in Menge abstrahirt. Das Kalium und Natrium oxydiren sich langsam im Aether; wobei sich Wasserstoff oder, vielmehr ein anderes Gas entbindet, welches noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Goldchlorid löst sich im Aether vollkommen auf und dieser entzieht dasselbe selbst seiner wässrigen Auflösung. Von dieser Eigenschaft macht man nützliche Anwendung bei der Analyse, wenn man Goldchlorid von andern Chloriden scheiden will, welche der Aether dem Wasser nicht entzieht. Schon im Jahr 1785 schied Pellet auf diese Weise das Gold vom Glas. Auch das Eisenchlorid und der Aetzsublimat besitzen diese Eigenschaft und können gleich dem Goldchlorid vom Wasser durch Aether geschieden werden.

Der Aether löst auch gewisse Metallsalze auf, von denen ich hier nur das salpetersaure Quecksilber nenne, welches er selbst einer wässrigen Auflösung dieses Salzes entzieht, wenn es nämlich Säureüberschuß hat. Diese von Cadet und Laffont bereitete Auflösung war als Mercurialäther bekannt.

3193. Der Schwefeläther wird häufig als Arzneimittel angewendet, theils rein, theils mit Alkohol gemischt, in welchem letzteren Falle er die bekannten hoffmännischen Tropfen bildet.

Man bedient sich sehr häufig des Aethers als Auflösungsmittel bei der Analyse vegetabilischer und animalischer Stoffe. Er löst vorzüglich die fetten oder harzigen Substanzen auf, welche der Alkohol wenig angreift, während er dagegen nicht auf diejenigen Körper wirkt, welche der Alkohol auflöst.

Im Allgemeinen lösen sich die sehr wasserstoffhaltigen Körper besser im Aether als im Alkohol und besser im Alkohol als im Wasser auf. Der umgekehrte Fall findet statt bei sauerstoffreichen organischen Körpern.

3194. **Bereitung des Aethers.** Man bereitet Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure destillirt und das erhaltene Produkt mit Wasser und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal destillirt. Schon seit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die Schwefelsäure durch diese Behandlung nicht verändert wurde, so man suchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Cadet empfahl zum Beispiel, auf die nach der ersten Destillation in der Retorte bleibende Schwefelsäure ein dem erst angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und die Destillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte er bald, daß dieses Verfahren verworfen werden mußte, weil eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende der ersten Destillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das allgemein wurde. Es besteht darin, daß man dem Gemenge Alkohol zugibt, in dem Maße als die Bildung des Aethers vorwärts schreitet. Dieses Verfahren muß allen Versuchen, Aether sicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde gelegt werden. Wir werden auch sehen, wenn weiter unten

Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch diese Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol verwandelt werden kann. Da das bis auf diesen Punkt vollkommenste Verfahren meines Wissens noch nicht im Großen ausgeführt worden, so werde ich hier nur die bis jetzt angewendeten Apparate beschreiben.

3195. Die an sich zwar sehr einfache Bereitung des Aethers erfordert doch einige Vorsichtsmaaßregeln, welche nun angedeutet werden sollen. Man mischt gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und rectificirten Alkohol von 36°. Die Wärme, welche sich während des Mischens entbindet, bedeutend seyn würde, daß dadurch die Gefäße zerspringen würden, so muß man die Säure unter beständigem Umrühren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

es zu heiß, so setzt man eine Zeltung aus mit dem Zugießen und fährt erst später damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und stellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Destillation beginnt. Es ist nämlich vorthellhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig stehen zu lassen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte bestehen, nebst einem langhalsigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad gestellt und die Vorlage in eine Schüssel mit Wasser, welches sich beständig erneuert. In den Tubulus der Vorlage ist ein Heber eingesetzt, der bestimmt ist, den Aether heranzuziehen und in die neben stehenden Flaschen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingesetzt, deren unteres Ende in eine fast hartröhrchenförmige Spitze ausgezogen ist und fast bis zu zwei Drittel tief in die Flüssigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein schwaches Brausen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüssigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man später wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verschlossen ist, so treibt die innere Ausdehnung, wenn sich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbilden, die condensirte Flüssigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand gesetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, so gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeist nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen ist, so fließt der Alkohol langsam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält immer dieselben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf diese Weise ein Quantum Weingeist zugegeben, was demjenigen gleich ist, das man anfangs zu dem

Gemenge fügte, so überläßt man die Operation sich selbst und unterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald man später weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche daselbe stark erhitzen und sich nicht wieder verdichten, so hört man auf zu destilliren. Nun hängen sich an die Wände des Vorstoßes kleine Tröpfchen von schwerem Weinöl, welches in Streifen herabrinnt, ohne sich mit dem übrigen Produkte zu mischen. Sobald dieses erscheint, ist es unnütz die Operation weiter zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den wenigen Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

3196. Gewöhnlich theilt man das Gesamtprodukt in drei Theile; der erste Theil enthält wenig Aether, sondern fast nur Alkohol, der sich verflüchtigt, ehe die Schwefelsäure noch auf ihn reagirte; der zweite bei Weitem beträchtlichere Theil ist der reinste und wird unmittelbar rektifizirt. Man setzt ihm ein Sechstel seines Gewichtes basisch kohlensaures Kali hinzu, welches sich des Wassers oder der schweflichten Säure bemächtigt und das schwere Weinöl zersetzt, welches der Aether enthalten kann. Man schüttelt das Gemenge, und wenn der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt, so rektifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Apparat, dessen Retorte aber nicht tubulirt zu seyn braucht.

Die Rektifikation muß im Wasserbad geschehen und äußerst langsam geleitet werden. Man sammelt zwei Dritttheile der eingesehten Flüssigkeit auf und erhält so einen vollkommen reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückstand wird mit dem dritten Produkt von der ersten Operation vereinigt und einige Tage lang mit dem kohlensauren Kali in Berührung gelassen, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man setzt etwas Wasser und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um die in Menge vorhandene schweflichte Säure wegzuschaffen. Die Reaction dieser Säure auf das Manganoxyd bewirkt eine so beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüssigkeit ins Kochen kommen würde, wenn man nicht das Manganüberoxyd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt zu dem Gemenge, wenn es sich zu sehr erhitzen sollte, eine gewisse Menge kalten Wassers. Dieses begünstigt die Einwirkung

es zu heiß, so setzt man eine Zeitlang aus mit dem Zugießen und fährt erst später damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und stellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Destillation beginnt. Es ist nämlich vortheilhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig stehen zu lassen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte bestehen, nebst einem langhalsigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad gestellt und die Vorlage in eine Schüssel mit Wasser, welches sich beständig erneuert. In den Tubulus der Vorlage ist ein Heber eingesetzt, der bestimmt ist, den Aether herauszuziehen und in die nebenstehenden Flaschen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingesetzt, deren unteres Ende in eine fast har Röhrchenförmige Spitze ausgezogen ist und fast bis zu zwei Drittel tief in die Flüssigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein schwaches Brausen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüssigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man später wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verschlossen ist, so treibt die innere Ausdehnung, wenn sich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbinden, die kondensirte Flüssigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand gesetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, so gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeist nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen ist, so fließt der Alkohol langsam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält immer dieselben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf diese Weise ein Quantum Weingeist zugegeben, was demjenigen gleich ist, das man anfangs zu dem

ge fügte, so überläßt man die Operation sich selbst unterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald später weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche darauf erhizen und sich nicht wieder verdichten, so hört auf zu destilliren. Nun hängen sich an die Wände des Gefäßes kleine Tröpfchen von schwerem Weinöl, welches unten herabrinnt, ohne sich mit dem übrigen Produkte zu vermischen. Sobald dieses erscheint, ist es unnütz die Operation weiter zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

196. Gewöhnlich theilt man das Gesamtprodukt in drei Theile; der erste Theil enthält wenig Aether, sondern nur Alkohol, der sich verflüchtigt, ehe die Schwefelsäure auf ihn reagirt; der zweite bei Weitem beträchtlichere Theil ist der reinste und wird unmittelbar rektifizirt. Man vermischt ein Sechstel seines Gewichtes basisch kohlensaures Natrium hinzu, welches sich des Wassers oder der schweflichten Säure bemächtigt und das schwere Weinöl zersetzt, welches Aether enthalten kann. Man schüttelt das Gemenge, und wenn der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt, rektifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Apparate. Die Retorte aber nicht tubulirt zu seyn braucht.

Die Rektifikation muß im Wasserbad geschehen und sehr langsam geleitet werden. Man sammelt zwei Dritttheile der ringesetzten Flüssigkeit auf und erhält so einen vollkommen reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückstand wird mit dem ersten Produkt von der ersten Operation vereinigt und einige Tage lang mit dem kohlensauren Kali in Berührung gelassen, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man setzt Wasser und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um die Menge vorhandene schweflichte Säure wegzuschaffen. Die Reaction dieser Säure auf das Manganoxyd bewirkt eine beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüssigkeit kochen kommen würde, wenn man nicht das Manganüberoxyd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt die Mischung, wenn es sich zu sehr erhizen sollte, eine geringe Menge kalten Wassers. Dieses begünstigt die Einwirkung

später und dient auch zur Auflösung des erzeugten schwefelsauren und unterschwefelsauren Mangans. Die Flasche, in der die Reaction statt findet, wird nach Bedürfniß in kaltes Wasser getaucht. Sobald der Geruch nach schweflichter Säure gänzlich verschwunden ist, zieht man mittelst eines Hebers die Aetherschicht ab. Dieser enthält noch etwas Weinöl, welches man durch mäßige Rectifikation davon scheidet. Dieser Aether kommt jedoch dem Hauptprodukt nie an Reinheit gleich und muß daher bloß zu technischem Gebrauch aufbewahrt werden.

3197. Das hier beschriebene Verfahren ist ungefähr das, welches man in allen Laboratorien befolgt, in denen man Aether bereitet; allein die Apparate könnten noch einfacher seyn. Man könnte z. B. eine bleierne Destillirblase anwenden, deren Helm mittelst einer langen Röhre mit einem gewöhnlichen Schlangrohr in Verbindung steht. Letzteres führt den Aether in eine Flasche mit engem Hals, die als Rezipient dient. Die Destillirblase ist ferner mit einer Röhre versehen, durch welche man den Weingeist hineinfließen lassen kann, der denjenigen ersetzt, welcher in Aether verwandelt worden. Die erste Destillation geschieht über freiem Feuer.

Will man den Aether rectificiren, so wendet man noch eine zweite Destillirblase an, und dann kann man auch statt des kohlensauren Kalis gebrannten Kalk nehmen; man erhält dieselben Resultate und seine Anwendung kommt viel wohlfeiler zu stehen.

Man erhält leicht dreißig bis vierzig Liter Aether täglich, wenn die Destillation gehörig geleitet wird. Die Anwendung der Destillirblase statt der gläsernen Apparate hat den Preis des Aethers bedeutend herabgedrückt. Wahrscheinlich wird er noch billiger geliefert werden können, wenn man die Anwendungen benützt, welche sich aus der Theorie ergeben.

3198. Theorie der Aetherbildung. Wir sehen also, daß der Aether durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und concentrirter Schwefelsäure erzeugt wird. Durch zweckmäßige Einrichtungen kann der Alkohol in Aether und Wasser verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure die geringste Veränderung erleidet bei der ersten Operation. Nimmt man z. B.

Zwei Volume Alkoholampf, so erhält man
Ein Volum Aetherdampf und
Ein Volum Wasserdampf.

Es gibt daher wenige chemische Erscheinungen, welche an sich so einfach sind als die Bildung des Aethers; wenige aber gibt es, die so verwickelt sind, wegen der sie begleitenden Umstände. Blicken wir auf die zufällige Thatsache hin, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol darbieten, so ist es begreiflich, daß es eines langen Studiums und vieler nutzlosen Versuche bedurfte, um die Hauptthatsache, worauf die Bildung des Aethers beruht, von den äußern Zufälligkeiten zu sondern. Obschon es eine weitläufige Erörterung erfordert, die am Schlusse dieses Artikels ihren Platz finden wird, so kann ich doch jetzt schon einen klaren Ueberblick von dem geben, was zur richtigen Verständniß der Theorie der Aetherbildung unerläßlich ist.

Bringt man Schwefelsäure und Alkohol zusammen, so bildet sich doppeltschwefelsaurer Doppeltkohlenwasserstoff nebst einem Theil Schwefelsäure. Erwärmt man diese Gemenge, so wird noch mehr von dem Bisulphat gebildet. Erhitzt man aber noch stärker, so wird das Bisulphat nach und nach wieder zerstört und es entbindet sich Aether und Wasser.

In dem Maße als der Aether fortgeht, steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit, und in einem gewissen Zeitpunkt tritt das schwere Weinöl mit der schweflichten Säure zugleich auf.

Nachher würde die Reaction einen sonderbaren Charakter annehmen, nämlich in Beziehung auf die Natur des Alkohols; es würde sich Wasser, Kohlensäure, schweflichtsaures Gas, Schwefel und eine kohlige Substanz bilden, in Folge der wechselseitigen Zerstörung des Alkohols und der Schwefelsäure.

Diese Thatsachen suchte man einigermaßen aufzuklären, indem man sie auf die Theorien bezog, durch welche man die Einwirkung der Säure auf den Alkohol im Allgemeinen erklärte.

Man könnte die in dieser Hinsicht sich darbietende Schwierigkeit schnell beseitigen: man dürfte nur, wie neuerdings vorgeschlagen worden, die Ansicht aufstellen, daß der Alkohol un-

ter der Einwirkung der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerfällt, welche beide sich entbinden; allein es ist nicht ganz unnütz, die Meinungen zu prüfen, welche jener Ansicht vorausgegangen sind, ja man sollte ihnen sogar den Vorzug einräumen. Diese haben mehr oder weniger versucht, die Bildung oder die Rolle der übrigen Produkte zu erklären, deren einige mir sehr wesentlich zu seyn scheinen.

3199. Es würde unnütz seyn, weiter als bis zu Fourcroy und Bauquelin zurück zu gehen; und selbst in jener Zeit, als sich beide Chemiker mit dieser Frage beschäftigten, entbehrten sie noch der nöthigen Elemente zur Beurtheilung derselben, nämlich genauer analytischer Angaben über den Aether und Alkohol. Folgendes stellten sie als Grundsatz ihrer Theorie auf.

Sobald sich Aether bilbet, erzeugt sich auch zugleich Wasser und so lange diese Erscheinung andauert, erleidet die Schwefelsäure keine Veränderung. Erscheint endlich die schweflichte Säure, so wird weniger Aether erzeugt, oder es hört die Aetherbildung ganz auf. Man erhält schweres Weindöl, Wasser und Essig. Endlich wenn das Weindöl verschwindet, erhält man schweflichte Säure und Kohlensäure.

Diese Beobachtungen führten genannte Chemiker zu der Annahme, daß während der ganzen Dauer der Operation sich Wasser auf Kosten der Elemente des Alkohols bilde. Sie glaubten aber, daß der Absatz von Kohle und die Erzeugung von Kohlensäure wesentliche Erscheinungen seyen, indem sie sich auf die offenbar ungenauen Analysen des Alkohols und Aethers stützte.

Dasjenige, was Fourcroy und Bauquelin richtig beobachtet und zuerst bemerkt haben, ist die gleichzeitige Destillation des Wassers und Aethers, auf welche Thatsache sie besonders die Aufmerksamkeit der Chemiker hinwiesen.

Bald darauf bestritt Dabir die Theorie von Fourcroy und Bauquelin. Dieser Chemiker betrachtete den Aether als entwasserstofften Alkohol, was aber nicht richtig ist. Allein diese irrige Ansicht führte, wie dieß öfter in den experimentellen Wissenschaften der Fall ist, zu einer merkwürdigen Entdeckung. Seiner Theorie gemäß müßte die

Schwefelsäure eine partielle Desoxydation erleiden und zwar eine geringere als diejenige, welche zur Umwandlung derselben in schweflichte Säure nöthig ist, weil der Aether noch lange vor Erscheinung dieses Gases sich bildet. Dieser Umstand schien später sich zu bestätigen, durch seine Entdeckung der Schwefelweinsäure, die er voraus gesehen und angekündigt hatte, und welche er auch als Resultat einer Reihe von Versuchen erhielt, die er in dem Sinne anstellte, wie seine Theorie es andeutete.

Diese Entdeckung hatte keine unmittelbare Folge. Einige Jahre nachher waren die Versuche von Dabir über diesen Gegenstand in Vergessenheit gerathen; die Analysen von Th. von Saussure lehrten die Zusammensetzung des Alkohols und Aethers kennen und ein gelehrter Streit der sich über diese Resultate entspann, veranlaßte Gay-Lussac, die Natur dieser Körper genau zu bestimmen, woraus eine so einfache Theorie der Aetherbildung sich ergab, daß man lange Zeit nach keiner andern suchte.

Die Beobachtungen von Gay-Lussac lieferten den Beweis, daß der Alkohol und Aether nur durch den quantitativen Wassergehalt sich von einander unterscheiden. Nun sah man auch andrerseits, daß der Aether unter der Einwirkung einer Säure gebildet wird, welche sehr begierig nach Wasser ist, und dieß führte natürlich zu der Annahme, daß der Alkohol die Hälfte seines Wassers verliert, um sich in Aether zu verwandeln, und daß dann die Schwefelsäure sich dieses Wassers bemächtigt. Die übrigen Produkte wurden als zufällig betrachtet.

Da aus den Versuchen von Boullay sich später ergab, daß auch die Phosphorsäure und Arseniksäure die Eigenschaft besitzen, den Alkohol in Aether zu verwandeln; und als ferner Desfosses zeigte, daß auch die Fluoborsäure sich auf gleiche Weise gegen den Alkohol verhielt, so fand man in diesen neuen Thatsachen eine kräftige Bestätigung dieser Theorie, indem nämlich alle diese Säuren die Eigenschaft, das Wasser anzuziehen, im hohen Grade besitzen und es ebenfalls aufs kräftigste zurückhalten.

3200. Man ließ nun nicht allein die Beobachtungen Dabits, sondern auch die wesentliche Thatsache, daß Aether und Wasser gleichzeitig überdestilliren, ganz unbeachtet. Wie sollte man also erklären, daß das Wasser vermöge seiner Verwandtschaft zur Säure aus dem Alkohol abgeschieden werde, da es doch entweicht und gleichzeitig mit dem Aether überdestillirt.

Da die Versuche von Sertürner, Vogel und Hennell die Existenz der Schwefelweinsäure außer Zweifel gesetzt hatten, so suchte man die Beziehung, in welcher sie zu dem Aether steht, näher zu erforschen. Es ist schwierig, die in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Erklärungen in Formeln auszudrücken, denn man suchte vielmehr darzuthun, daß beide Körper in gewisser Verbindung mit einander stehen, anstatt etwa mit Hilfe der ersten eine vollständige Theorie aller einzelnen, die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen aufzustellen. Allein dieß war eine gleichfalls schwierige Aufgabe, denn man kannte die Schwefelweinsäure selbst zu wenig, um näher in alle Details eingehen zu können, wozu vor Allem eine genaue Kenntniß ihrer Eigenschaften erforderlich gewesen wäre.

Diejenigen, welche den Aether als eine Basis und die Schwefelweinsäure als ein Bisulphat des Aethers ansehen, konnten sagen, daß dieses Bisulphat sich in der Kälte bilde, leichter aber noch bei gelinder Wärme, und daß es wieder bei höhern Hitzgraden zerstört werde, indem es seinen Aether abgibt und die Schwefelsäure wieder frei wird, welche es erzeugt hatte.

Diejenigen, welche den Aether als ein Hydrat betrachten und die Rolle der Basis dem Doppellohlenwasserstoff zuschreiben, konnten ebenfalls sagen, daß sich dieses Bisulphat in der Kälte, besser aber noch bei erhöhter Temperatur bilde, und daß es in der Hitze zerstört werde. Sie machten bemerklieh, daß dieses Bisulphat, wenn es mit Wasser gemengt und erhitzt wird, Schwefelsäure und Alkohol bildet, was zur Genüge beweist, daß, indem die Säure sich vom ölbildenden Gase trennt, dieses wieder des Wassers sich zu bemächtigen sucht. Es durfte also nicht zu auffallend erscheinen, daß in Gegen-

wart der Schwefelsäure oder selbst eines Ueberschusses des Bisulphates, der frei werdende Doppelkohlenwasserstoff nur die zur Bildung des Aethers erforderliche Wassermenge absorbiren konnte.

Die vorgeschlagenen zwei Theorien scheinen mir demnach auf folgende Weise kurz zusammen gefaßt werden zu können.

Die Schwefelsäure sucht sich des Wassers im Alkohol zu bemächtigen; nimmt es nur die Hälfte auf, so verwandelt es ihn in Aether; nimmt es aber alles Wasser auf, so wird er in Doppelkohlenwasserstoff verkehrt. Die Bildung des Bisulphates und des neutralen Sulphates vom Doppelkohlenwasserstoff sind nur zufällige Erscheinungen, welche von der Aetherbildung ganz unabhängig sind.

Oder auch im Gegentheil, die Schwefelsäure bildet durch Vermischen mit Alkohol Schwefelweinsäure, deren Quantität durch die erste Einwirkung der Wärme noch vermehrt wird. Zerfällt diese Säure später wieder, so bildet sich dann erst Aether, der sich entbindet, in dem Maße als die Schwefelweinsäure verschwindet.

3201. So weit war ungefähr die Frage gelöst, als Liebig einige Versuche zur weiteren Erforschung dieses Gegenstandes anstellte, deren Resultate wir hier zusammenstellen wollen.

Destillirt man ein Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol von 85 Proz. Gehalt und concentrirter Schwefelsäure, so fängt dieses bei 120° zu kochen an und man erhält Alkohol. Bald steigt die Temperatur bis auf 127° und man erhält Alkohol mit Aether gemengt. Von diesem Siedgrade an bis zu 140° geht Aether und Wasser über, und diese letztere Erscheinung dauert an bis zu 160° , wo dann die Flüssigkeit schwarz zu werden anfängt. Bei ungefähr 167° beginnt die Bildung von schweflichter Säure; zwischen 170° und 180° entbindet sich noch Aether, allein mit viel schweflichter Säure, ferner mit schwerem Weinöl gemengt, wobei zugleich auch Kohlenwasserstoff fortgeht.

Liebig nimmt dem gemäß an, daß die Schwefelweinsäure sich bildet und unzersezt auch erhält bis 127° ; daß sie

aber von diesem Punkte an und besonders gegen 140° hin sich in Schwefelsäure, Wasser und Aether zerlegt.

Um die Natur der reagirenden oder gebildeten Produkte genauer zu erforschen, bestimmte er die Siedepunkte der verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure, welche unter den Bedingungen, denen die Operation unterliegt, gebildet werden können. Folgende Siedepunkte hat Liebig festgestellt.

	Siedepunkt.
$\text{SO}^2 + \text{H}^2 \text{O}$	316°
$\text{SO}^2 + \text{H}^2 \text{O}^2$	163 bis 170°
$\text{SO}^2 + \text{H}^2 \text{O}^4$	136 bis 140°
$\text{SO}^2 + \text{H}^{10} \text{O}^5$	118 bis 123°

Dem zu Folge sieht man, daß die Säure $\text{SO}^2 + \text{H}^2 \text{O}^4$ die einzige ist, welche in dem Gemenge, aus dem der Aether sich erzeugt, permanent bleiben kann. Eine schwächere Säure würde Wasser verlieren; eine stärkere Säure würde dagegen den Alkohol verkohlen.

Liebig macht seine Ansichten namentlich bei dem Gemenge geltend, welches aus 147 Th. Schwefelsäure und 110 Alkohol von 85 Proz. besteht, ein Gemenge, welches enthält

3 At. Säure . . . $3 \text{SO}^2, \text{H}^2 \text{O}$

2 At. Alkohol . . . $2 (\text{C}^2 \text{H}^{12} \text{O}^2 + \text{H}^2 \text{O})$

Durch die Erhigung verändert sich das Gemenge so, daß zwei Drittel der Säure sich in Schwefelweinsäure verwandeln und man hat dann zunächst

1 At. Schwefelweinsäure . . . $2 \text{SO}^2 + \text{C}^2 \text{H}^{12} \text{O}^2$

1 At. verdünnte Schwefelsäure . . . $\text{SO}^2 + \text{H}^2 \text{O}^4$

1 At. Alkohol zu 85 Proz. Gehalt . . . $\text{C}^2 \text{H}^{12} \text{O}^2 + \text{H}^2 \text{O}$

Ist dieses Gemenge bis auf 140° erhitzt worden, so entbindet sich plötzlich Aether und Wasser, indem die Schwefelweinsäure zerlegt wird. Zugleich aber bildet der freie Alkohol wieder neue Schwefelweinsäure, die sich dann ebenfalls wieder zerlegt.

Gegen diese Erklärung könnte man einwenden, daß im Allgemeinen der entstehende Aether des Wassers sich bemächtigt, um Alkohol zu bilden, und daß man hier eine gleichzeitige Entbindung des Aethers und Wassers annimmt. Liebig aber bemerkt, daß diese gleichzeitige Entbindung nur

scheinbar ist, indem der Aether von der Schwefelweinsäure und das Wasser von der verdünnten Säure herrührt. Diese Bemerkung hebt die Schwierigkeit auf genügende Weise.

Es ist demnach begreiflich, daß wenn man beständig Alkohol von 85 Proz. Gehalt zufließen läßt, so könnte die Erscheinung ununterbrochen fortbauern. Wenn man aber im Gegentheil aufhört Alkohol zuzugeben, so wird der Siedepunkt unaufhörlich steigen und eine zerstörende Reaction wird zwischen der Schwefelsäure und dem übrigen Alkohol eintreten.

Die Gegenwart eines leichten Ueberschusses von Wasser würde die Erscheinung des Aethers verzögern, ohne sie jedoch zu verhindern. Die Säuren SO^3 , $\text{H}^6 \text{O}^3$ und SO^2 , $\text{H}^8 \text{O}^4$, obgleich sie unfähig sind durch Mischen mit Alkohol in der Kälte Schwefelweinsäure zu erzeugen, geben jedoch diese ebenso gut als die concentrirte Säure, wenn man das Gemenge bis zum Sieden erhitzt.

In einem Gemenge von Alkohol, Säure und Wasser wird sich also Aether bilden, wenn bei fortschreitender Destillation, indem der Ueberschuß vom Wasser oder Alkohol sich entbunden hat, man die Temperatur von 130° erreicht haben wird. Man hat also bei der Aetherbildung nur ein einziges Hinderniß zu fürchten, nämlich einen Ueberschuß von Schwefelsäure.

3202. Mitscherlich gelangte seinerseits auch zu ähnlichen Resultaten, er erklärt dieselben aber auf ganz andere Weise.

Wenn man 100 Th. Schwefelsäure, 20 Th. Wasser und 50 Th. absoluten Alkohol miteinander mischt und erhitzt dann das Gemenge bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen, so braucht man nur Alkohol ununterbrochen in das Gefäß fließen zu lassen, um beständig Aether mit reinem Wasser und etwas Alkohol gemengt zu erhalten. Das Produkt enthält dann

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Operirt man mit Alkohol von 82 Proz. Gehalt, so kann man 56 Proz. Aether erhalten; dieser entspricht dann 68 Prozenten Alkohol, der als rein angenommen ist. Es entgeht also

immer etwas Alkohol der Reaction, denn der reine Alkohol müßte 81 Aether und 19 Proz. Wasser geben.

Läßt man also einen Strom absoluten Alkohols durch ein bei 140° kochendes Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol gehen, so verschwindet der Alkohol und wird ersetzt durch entsprechende Mengen von Aether und Wasser, ohne daß hierbei andere Produkte sich bilden.

Nachdem Mitscherlich diese wesentliche Thatsache festgestellt hatte, erklärt er dieselbe, indem er annimmt, daß die Verwandelung des Alkohols in Aether und in Wasser durch eine eigenthümliche Einwirkung auf die Schwefelsäure geschehe. Da die Säure unverändert bleibt, so vermuthet er, daß sie durch bloße Berührung wirke, wie z. B. das Gold auf das oxydirte Wasser. Er reiht an diese Wirkung durch Kontakt viele andere Erscheinungen aus der organischen Chemie, von denen wir weiter unten sprechen werden.

Er ist der Ansicht, daß selbst die Bildung des Doppelkohlenwasserstoffs einer Wirkung durch Kontakt zuzuschreiben sey, welche aber nur bei einer Temperatur statt findet, welche 200° noch übersteigt, und bei welcher der Alkohol sich in Wasser und Doppelkohlenwasserstoff zerlegt, welche beide fortgehen.

Diese Theorie bietet zwar den großen Vortheil dar, daß sie viele noch einzeln stehende und unerklärte Erscheinungen in eine einzige Gruppe zu vereinigen sucht; allein es leuchtet zugleich auch ein, daß sie dieselben nicht erklärt und daß sie nur eine bequeme Definition darbietet, welche erlaubt, sich derselben einstweilen zu entledigen.

Die Kontaktreaktionen können zwar nicht mehr bestritten werden, und das oxydirte Wasser bietet uns ganz ähnliche Beispiele dieser Art dar; allein ehe wir die Aetherbildung zu dieser Reihe von Erscheinungen stellen, müssen die Eigenschaften der Schwefelweinsäure noch genauer untersucht werden.

Liebig erklärt also durch seine Theorie die Thatsachen, ohne daß man gezwungen ist, seine Zuflucht zu dieser neuen

t chemischer Wirkung *) zu nehmen und in dieser Beziehung verdient sie vielleicht den Vorzug; allein die Theorie Mitscherlich's wird ihrer Einfachheit wegen nicht weniger Anhänger finden. Ehe wir aber zwischen beiden wählen, laßen wir neue Versuche abwarten, die mit reiner Schwefelsäure anzustellen sind, wenn man diese Frage auf genügende Weise beantworten will.

Wie es nun auch mit der Theorie sich verhalten mag, steht doch wenigstens die eine Thatsache fest, daß verdünnte Schwefelsäure, welche bei 140° kocht, eine große Menge Alkohol in Aether verändern kann. Diese Thatsache wird ohne Zweifel bei der Bereitung des Aethers im Großen vortheilhaft benützt werden, und wird endlich das von Boullay zuerst abgeänderte Verfahren bei der Aetherfabrikation noch mehr vollkommenen.

Aldehyd

(als Zusatz.)

Döbereiner lehrte eine eigenthümliche ätherartige Flüssigkeiten, die er Sauerstoffäther nannte und zu deren Darstellung er zweierlei Methoden angab. Es wurde dieses Produkt erstens, erstlich durch Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure und Manganoxyd, und zweitens durch Oxydation des Alkohols unter Wirkung von Platinschwarz.

Berzelius nennt die Kraft, vermöge welcher manche Körper schon durch den bloßen Kontakt mit andern, sowohl unorganischen als organischen Substanzen, diese theils zu Zersetzungen, theils zu neuen Verbindungen bestimmen, katalytische Kraft. Das Charakteristische dieser Kraft ist, daß der Körper, in welchem sie thätig ist, also der katalytisch wirkende Körper, nicht selbst weder zersetzt wird, noch Verbindungen bei dieser Art des chemischen Processes bildet, sondern dabei stets im freien unverbundenen Zustande verbleibt. Katalyse nennt ferner Berzelius die durch diese Kraft bewirkte Zersetzung der Körper, gerade so wie man durch das Wort Analyse die durch chemische Verwandtschaft der Körper bewirkte Zersetzung bezeichnet. Die katalytische Kraft ist z. B. thätig bei der Umwandlung der Stärke in Gummi und Zucker durch Schwefelsäure; bei der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Platinschwarz; bei der Zersetzung des oxydirten Wassers durch den Kontakt mit Alkalien und andern Substanzen etc. Ganz analog soll nun nach Mitscherlich auch der Alkohol schon durch den bloßen Kontakt mit Schwefelsäure in Aether verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure dabei mit in die Mischung der neuen Produkte eingeht. (Annales de Chim. et Phys. LVI, 146.

Liebig fand diese Flüssigkeit bei näherer Untersuchung aus zwei verschiedenen, ungleich flüchtigen Substanzen zusammengesetzt: die minder flüchtige nannte er Acetal (s. § 3241.) und die flüchtigere Aldehyd (zusammengezogen aus Alcohol dehydrogenatus).

Eigenschaften. Reiner Aldehyd ist ein farbloses, wasserhelles, sehr leichtflüssiges Liquidum von 0.790 spec. Gewicht; er siedet bei $21,8^{\circ}$ C. und besitzt einen ganz eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch, und beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen.

Mit Wasser mischt er sich unter Erwärmung in jedem Verhältniß; versetzt man dieses wäßrige Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd wieder vom Wasser ab und schwimmt als klare Schicht auf demselben. Gegen Alcohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, und durch Schütteln mit Wasser kann er aus der Auflösung in Aether nicht getrennt werden. Mit Wasser und Alcohol verbunden ist er minder flüchtig. Die Auflösungen des Aldehyds im Wasser, Alcohol und Aether zeigen auf Pflanzenfarben gar keine Reaction.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, absorbiert er Sauerstoffgas und verwandelt sich allmählig in die stärkste Essigsäure; ganz besonders schnell geschieht dieß bei Mitwirkung von Platin-schwarz.

Schwefel, Phosphor und Jod lösen sich im Aldehyd auf, ohne merkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentbindung und Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen, und es scheint, daß der Aldehyd dadurch in Chloral und Bromal verwandelt wird.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwicklung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure.

Mit concentrirter Schwefelsäure vermischt, wird er augenblicklich dunkelbraun, dann schwarz und dick.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd. Erwärmt man wäßrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trube; nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Substanz ab, welche sich in lange Faden ziehen läßt und von Liebig Aldehydharz genannt wird.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird ersteres sogleich reducirt, und das Metall überzieht eine

Gröhre, in der der Versuch am besten anzustellen ist, mit einem gelglänzenden Ueberzug; dieß beweist, daß hierbei keine Gasentwicklung statt findet, die man überdieß auch nicht bemerkt. Nach erfolgteruktion hat man in der Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zersetzung unter Reduktion des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. Wird diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daß alles Silber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silberoxyd in der nämlichen Flüssigkeit, also mit dem neu entstandenen Barytaufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu Metall reduziert; vermischt man diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem Silberoxyd, so bildet sich bald eine Menge blättriger glänzender Krystalle von effigsaurem Silberoxyd, und außer Effigsäure bemerkt man bei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytsalzes mit Silberoxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Aufnahme von Sauerstoff in reine Effigsäure übergegangen.

Ganz gleiche Erscheinungen beobachtet man, wenn man wässrige Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei stattfindende charakteristische Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachste und leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart, auch der kleinsten Mengen, von Aldehyd in Flüssigkeiten nachzuweisen. Auf diesem Wege kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Aldehyds in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Die Analyse wurde auf gewöhnliche Weise gemacht und es ergab daraus, daß der Aldehyd besteht aus

8 At. Kohlenstoff	305,748	oder	55,024
8 At. Wasserstoff	49,918		8,983
2 At. Sauerstoff	200,000		35,993
1 At. Aldehyd	555,666		100,000

Das spez. Gewicht des Aldehyddampfes ist 1,532. Der Aldehyd tritt Verbindungen mit andern Körpern ein, von denen das Aldehydoniak die Bemerkenswerthe ist, weil man aus dieser Verbindung Aldehyd am leichtesten und reinsten darstellen kann.

Bereitung. Man gewinnt den Aldehyd aus seiner Ammoniakbindung durch Destillation mit verdünnten Säuren. Die Darstellung dieser Verbindung muß also der des Aldehyds vorausgehen.

Der Aldehyd entsteht nach Liebig auf mannigfaltige Weise aus Zucker und Alkohol.

Treibt man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch eine weite, mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre, so

zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; dabei bemerkt man einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungserzeugnisse durch ein passendes Gefäß, was halb mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd im Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher leitet, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läßt.

Am leichtesten und in beliebiger Menge kann man jedoch das Aldehydammoniak durch Destillation des verdünnten Alkohols mit Schwefelsäure und Manganoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure darstellen. Man mischt 4 Th. Weingeist von 80 Proz., 6 Th. Manganoxyd, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt das Gemisch. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd nebst Weingeist und einigen andern Produkten über; zugleich entwickelt sich auch etwas Kohlensäure. Da der Aldehyd äußerst flüchtig ist, muß man das Destillat sehr sorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verlust erleiden will. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dieß findet statt, wenn ungefähr 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewichte Chlorkalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüssigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorkalcium zum zweitenmal rectificirt, so daß man zuletzt $1\frac{1}{2}$ Theile vom Wasser gänzlich, und vom Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieser Operation wird nun mit Ammoniak gesättigt, was am leichtesten geht, wenn man es zuvor mit seinem doppelten Volum Aether mischt und dann in das Gemisch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak sehr schnell absorbiert, so muß man eine Sicherheitsflasche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurücksteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Mischung vor sich geht, mit kaltem Wasser umgeben, weil bei der Absorption des Gases starke Erwärmung statt findet.

In dem Maße als nun die Flüssigkeit Ammoniak aufnimmt, so wird sie trübe und setzt viel durchsichtige farblose Krystalle ab, diese sind Aldehydammoniak, das man 2—3 Mal mit reinem Aether abscheiden muß, um es vollkommen rein zu erhalten.

Man kann den Aldehyd ferner erhalten, wenn man verdünnten Alkohol unter beständiger Abkühlung mit Chlorgas sättigt; dabei tritt aber der Uebelstand ein, daß man viel Salzsäure als Nebenprodukt erhält, deren Wegschaffung lästig ist.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine beträchtliche Menge Aldehyd enthalten.

Destillirt man 3 Th. Weingeist von 80 Proz. mit 2 Th. Salzsäure von 1,25 sp. G. und rektifizirt das Produkt im Wasserbade, so erhält man viel Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt, sich in zwei Schichten trennt, von denen die untere eine konzentrirte Lösung von Aldehydammoniak im Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet. Wenn man die hierbei gebildete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch Behandlung mit kohlensaurem Kalk und Rektifikation von der Säure befreit, und die rektifizierte Flüssigkeit mit Chlorcalcium sättigt, so scheidet sich das aldehydhaltige Acetal in Form einer oben auf schwimmenden ölförmigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammoniak gesättigt, sehr schöne wohlausgebildete Krystalle von Aldehydammoniak. Dieses ist zusammengesetzt aus:

1 Mt. Aldehyd	555,666	oder	72,15
2 Mt. Ammoniak	214,474		27,85
	770,140		100,00

Der Aldehyd verbindet sich auch mit Sauerstoff und diese Verbindung ist die bereits länger bekannte Lampensäure Davy's, welche Faraday und Daniell näher untersuchten.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist sehr leicht. Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Gewicht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie mit 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 4 Th. Wasser verdünnt worden.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Aldehyd unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, wenn das Wasser im Wasserbade anfängt zu kochen.

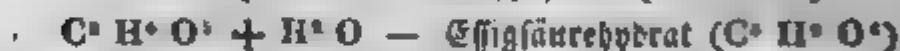
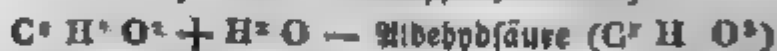
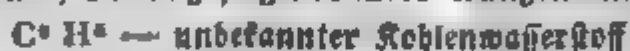
Das Produkt der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd, den man mit seinem gleichen Volumen Chlorcalcium in groben Stücken in

eine kleine Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mit Chlorcalcium vorsichtig zusammengebracht und wohl abgekühlt werden, weil sonst durch die dabei freier werdende Wärme der Aldehyd leicht ins Kochen geräth und dann sich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederholte Rektifizirung des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Wasserbad erhält man völlig reinen Aldehyd, der bereits vollständig übergegangen ist, sobald die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure an, so bieten sich folgende interessante Bemerkungen dar.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff.

Betrachtet man den Alkohol als das Hydrat des Aethers, so lassen sich nach Liebig folgende Veränderungen entwickeln.



Es fragt sich, ob bei der Essigbildung die Entstehung des Aldehyds der der Essigsäure vorangeht? Obschon der Aldehyd sehr flüchtig ist und diese Eigenschaft der erwähnten Ansicht zu widersprechen scheint, so kann man sich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37° , und schon bei $30 - 35^{\circ}$ geht die Essigbildung bekanntlich am raschesten vor sich. Liebig glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Essigfabriken stets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit befindet. Man hört nämlich sehr häufig von Essigfabrikanten die Klage, daß in manchen Essigfässern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Äquivalent Essigsäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275.)

A. v. L.

Verbindungen der Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

3203. Wenn wir, wie bisher schon geschehen, den Doppeltkohlenwasserstoff als Basis des Alkohols oder Aethers be-

trachten, so werden wir veranlaßt, ihn uns auf gleiche Weise in den Verbindungen zu denken, welche er mit den Säuren bildet. Ueberhaupt geht dieses Gas Verbindungen ein, welche denen des Ammoniak's ganz ähnlich sind, indem jedes Ammoniakvolum durch ein gleiches Volum Doppeltkohlwasserstoff ersetzt wird.

Die bekannten Verbindungen des Doppeltkohlwasserstoffs können in drei oder vier verschiedene Abtheilungen gebracht werden.

1.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; diese sind sämmtlich wasserfrei.

2.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung dieses Gases mit den Sauerstoffsäuren gebildet werden; sie enthalten alle zwei Atome Wasser.

3.) Die sauren Verbindungen, welche durch verschiedene Sauerstoffsäuren gebildet werden. Es sind saure Salze des Doppeltkohlwasserstoffs, welche Wasser enthalten.

4.) Die sauren Verbindungen, welche durch die Einwirkung der wasserfreien Säuren auf den Alkohol oder Aether erzeugt werden. Es ist möglich, daß in diesen letztern der Doppeltkohlwasserstoff eine Veränderung erlitten hat, so wie dieß bei der Säure und den erzeugten Produkten der Fall ist, welche der Klasse der Amide angehören.

3204. Neutrale Verbindungen. Die neutralen Verbindungen sind im Allgemeinen liquid, mehr oder minder flüchtig, wenig oder nicht löslich im Wasser und sehr beständig. Die in ihnen enthaltenen Säuren sind dergestalt masquirt, daß man die Verbindungen zerstören muß, um deren Eigenschaften wieder zu erkennen, wodurch allerdings die Aether sich wesentlich von der Klasse der Salze unterscheiden, in welche wir sie gestellt haben. Man hat uns diesen Einwurf oft gemacht, den wir übrigens zuerst selbst andeuteten, ohne uns jedoch durch denselben irre machen zu lassen. Der Doppeltkohlwasserstoff ist allerdings nicht alkalisch und bildet Salze, welche sich den Berthollet'schen Gesetzen nicht unterordnen lassen. Die chlormwasserstoffsaure Verbindung wird nicht durch die Silber Salze gefällt; das oxalsaure Salz reagirt nicht

auf die Kalksalze, und die schwefelsaure Verbindung reagirt nicht auf die Barytsalze.

Wir haben bereits anderwärts bemerkt, daß die concentrirte Salpetersäure nicht auf das Zinn einwirkt; daß die verdünnte Schwefelsäure am kräftigsten ist, und die Elektricität am besten leitet. Es ist demnach begreiflich, warum Ampère die Unwirksamkeit des Kohlenwasserstoffs und seiner Salze, so wie ihren Widerstand gegen chemische Reactionen dem schlechten elektrischen Leitungsvermögen zuschreibt, welches alle diese Körper mit einander gemein haben. Ohne bis auf die elektrische Theorie der chemischen Erscheinungen zurück zu gehen, welche noch bestritten werden könnte, kann man wenigstens doch nicht läugnen, daß jede chemische Reaction von einer elektrischen Bewegung begleitet ist. Ist diese Bewegung rasch, so kann die chemische Wirkung sogleich eintreten; findet aber die Elektricität beim Durchgange Hindernisse, so kann die chemische Reaction sehr langsam vor sich gehen oder selbst ganz unterbleiben. Die Aether würden dann dem letztern Falle angehören.

Wir haben bereits anderwärts gezeigt, daß die Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs auch als Salze anderer Art betrachtet werden können, wenn man die Existenz eines zusammengesetzten Metalls annimmt, welches durch die Formel $C^8 H^{10}$ ausgedrückt wird. Der Aether würde dann ein Dryd dieses Metalls seyn und der Alkohol ein Hydrat dieses Drydes. Dieses Metall würde ein Chlorid und andere ähnliche Verbindungen bilden; sein Dryd würde Salze bilden, wenn es sich mit den Sauerstoffsäuren vereinigt. Diese Theorie aber, welche bei den Ammoniaksalzen näher beleuchtet werden soll, hebt die Schwierigkeiten jedoch nicht, welche wir bereits erwähnt haben; sie müßte gleichfalls die von Ampère vorgeschlagene oder irgend eine ähnliche Erklärung zu Hilfe nehmen.

Prüft man die verschiedenen Thatfachen näher, welche hierzu die betrachtenden Verbindungen darbieten, so sieht man, daß der Doppeltkohlenwasserstoff mit den Säuren Verbindungen bildet, welche durch Formeln ausgedrückt werden können, die denen der entsprechenden Ammoniakverbindungen ganz

sind, woraus sich zur Genüge ergibt, daß beide Klassen Körpern neben einander zu stellen sind.

Allein in Folge einer besonderen Eigenschaft verbindet

Doppeltkohlenwasserstoff langsam und schwierig mit Säuren; man muß ihm deshalb in dem condensirten Zustande, in welchem er sich im Alkohol befindet, anwenden, um ihn mit den stärksten Säuren zu verbinden. In diesem Zustande widersteht er der Einwirkung der schwachen Säuren. Sobald diese Verbindungen aber einmal gebildet, so widersteht er der Einwirkung der Reagentien, welche sich der Zersetzung oder der Basis zu bemächtigen suchen. Die Zersetzung ist sehr langsam, unvollständig, erfordern die Mitwirkung der Wärme und in den meisten Fällen eine sehr lange

Alle diese Erscheinungen deuten auf eine Eigenschaft des Doppeltkohlenwasserstoffs oder anderer bekannter Kohlenwasserstoffe hin, von der die Langsamkeit der Molekularbewegung in Körpern abhängt. Sey es nun, daß diese langsame Bewegung von der schlechten elektrischen Leitungsfähigkeit, von der Gestalt der Theilchen abhängig ist, jedenfalls ist sie ein aufmerksames Studium.

205. Saure Verbindungen. Die sauren Verbindungen, welche der Doppeltkohlenwasserstoff liefert, sind alle sehr sauer und fähig, sich sogleich mit den schwächsten Basen zu verbinden. Sie leiten die Elektrizität, wenn sie mit Wasser verdünnt sind.

Die Doppelsalze, welche sie bilden, sind in Absicht auf die Basis den Berthollet'schen Gesetzen unterworfen. In diesen Säuren und in ihren auflösblichen Doppelsalzen enthaltene Doppeltkohlenwasserstoff widersteht wie gewöhnlich der Einwirkung derjenigen Körper, welche ihn auflösen könnten. Ihre chemische Reaction gibt sich nur äußerst wenig kund.

Diese sauren Verbindungen bilden sich nur durch die Einwirkung starker Säuren auf den Alkohol und Aether. Faraday hat zuerst die Schwefelweinsäure dargestellt, indem er Schwefelkohlenwasserstoff auf einander einwirken ließ; allein in letzter Zeit hat man diese Erzeugungart in Zweifel ge-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

5174. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigstens bereits das Bromal und Bromoform.

Um Bromal darzustellen, gießt Löwig Brom in absoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhaftere Reaction statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Mit der Flasche, in welcher das Gemisch gemacht wird, verbindet man drei woulff'sche Flaschen; die erste bleibt leer, in die zweite gibt man Wasser und in die dritte eine Alkalilösung. Die Reaction hat erst dann vollständig statt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15–20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flasche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine krystallinische Substanz, welche man für Bromkohlenstoff hält. In der Flasche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemischt zurück.

Man gibt die Produkte dieser beiden Flaschen zusammen und schüttelt sie mit Schwefelsäure, welche das Bromal abscheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beschrieben werden.

Das Bromal ist flüchtig, farblos, fühlt sich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verschwinden, indem sich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich im Wasser auf. Wird die Auflösung abgedampft, so erhält man große Krystalle von wasserhaltigem Bromal. Dieses ist äußerst leicht schmelzbar und zerfließt schon in der Hand. Das wasserfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Krystalle, welche denen des hydratischen Bromals sehr ähnlich sind. Die concentrirte Schwefelsäure entzieht dem wasserhaltigen Bromal das Wasser und es bildet sich wieder wasserfreies Bromal. Letzteres löst Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenso löst es auch Schwefel und Phosphor auf. Die wasserfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die wasserhaltigen Alkalien dem Brom und

Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. II, 206. — Pfaff, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 333. — Thenard, ebendas. IV, 24. — Boullay, Ann. de Chim. LXIII, 90. — Robiquet und Collin, Ann. de Ch. et Ph. I, 348.

3207. Mit dem Namen versüßter Salzgeist ic., bezeichnete man ehemals das Produkt, welches man erhält, wenn man Alkohol entweder mit liquider oder gasförmiger Chlormwasserstoffsäure, oder mit einem Chlormetall destillirt. Auch hieß man früher das einfache Gemenge von Alkohol und concentrirter Salzsäure so. Da die Alchemisten in diesem, unter gewissen Umständen bereiteten Produkte die Eigenschaft zu erkennen glaubten, mittelst desselben das Chlorgold von andern Chlormetallen scheiden zu können, so hielten sie seine Bereitung für äußerst wichtig. Man findet auch in ihren Werken viele Methoden zur Bereitung des versüßten Salzgeistes, und diese Bereitungsarten können alle mit mehr oder weniger Erfolg zur Darstellung des Chlormwasserstoffäthers gebraucht werden, obgleich man diesen Aether in seinem reinen Zustande erst seit wenigen Jahren kennt.

Paracelsus erhielt, indem er ein Gemenge von gleichen Theilen Salzsäure und Weingeist destillirte und fünfmal cohobirte, eine Flüssigkeit, welche zur Bereitung seiner Goldtinctur (aurum potabile) sich eignete. Basilius Valentinus in seinem Currus triumphalis antimonii oder Triumphwagen des Antimons schreibt vor: gleiche Theile Aërsublimat und Antimon zu destilliren. Indem er dann das erhaltene Antimonchlorid mit Weingeist rectificirte, erhielt er eine Flüssigkeit, welche er als Arzneimittel anwandte, und die seiner Meinung nach eine besondere Wirksamkeit besaß.

Man bereitete den weinigen Salzgeist auch, indem man gasförmige Salzsäure in Alkohol leitet, oder indem man ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und Alkohol destillirt; oder endlich, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemenge von Weingeist, Schwefelsäure und Salmiak ganz gelinde erhitzt.

Diese verschiedenen Verfahungsarten liefern alle Chlormwasserstoffäther, und doch kann man den ältern Chemikern die Ehre seiner Entdeckung nicht zuschreiben, denn zu Maquer's

der Oxalsäure, Benzoesäure und den meisten übrigen Säuren.

Bald verbinden sich die Säuren mit Doppelkohlenwasserstoff, aber so daß sie saure Salze bilden, welche, wenn sie mit Mineralbasen neutralisirt werden, eigenthümliche Doppelsalze geben. Dieß sind die sauren Salze des Kohlenwasserstoffs, welche als Schwefel-Phosphor- und Oxal-Weinsäure bekannt sind. Bis jetzt sind es bloß die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, die man auf diese Weise mit dem Doppelkohlenwasserstoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerstoff ab; dieß ist der Fall bei der Chlorsäure, Bromsäure, Chromsäure etc.

Die wasserfreie Schwefelweinsäure löst sich in reinem Alkohol auf und liefert sogleich ein Bisulphat von Kohlenwasserstoff, das weiter unten beschrieben werden wird unter dem Namen Aethionsäure. Zugleich bildet sich auch wasserhaltige Schwefelsäure.

Mischt man concentrirte Schwefelsäure mit Alkohol, so wird viel Wärme frei; es bildet sich auch ein doppeltschwefelsaurer Kohlenwasserstoff, dieser aber ist die Schwefelweinsäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelsäure noch mehr Wasser auf. Enthält aber die Schwefelsäure schon zu viel Wasser, so wirkt sie nicht schon beim bloßen Mischen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinsäure.

Erhitzt man zwei Theile concentrirte Schwefelsäure mit einem Theil Alkohol, so erhält man das unter dem Namen Aether bekannte Produkt, welches Alkohol ist, der die Hälfte seines Wassers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so erhält man auch noch Aether, aber es bildet sich dann zugleich auch eine Substanz, die man schweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so entbindet sich hauptsächlich Doppelkohlenwasserstoff; zugleich bildet sich

ser von 20° C. gefüllte Flaschen. Der Aether, der bei dieser Temperatur gasförmig ist, geht dann in diese Gefäße über.

Das Verfahren von Boullay liefert gleichfalls viel Aether; es besteht darin, daß man Alkohol, den man zuvor mit salzsaurem Gas gesättigt hat, bei gelinder Wärme destillirt. Kaum hat man einige Kohlen unter die Retorte gelegt, so fängt die Flüssigkeit an zu kochen; man sieht an verschiedenen Punkten eine Menge Blasen aufsteigen, welche man mittelst einer Röhre in eine mit Wasser gefüllte Flasche, dann in eine abgekühlte Röhre leitet; diese verdichten sich nun in Form eines äußerst flüssigen Liquidums.

Man kann auch die Methode von Basse anwenden, welcher ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und concentrirtem Alkohol destillirte und schon vor Gehen ein ziemlich bedeutendes Quantum eines sehr flüchtigen ätherartigen Fluidums erhielt, welches er für Schwefeläther hielt.

3208. Ist der Chlormwasserstoffäther nach einer der hier beschriebenen Methoden bereitet und ganz rein, so besitzt er folgende Eigenschaften. Im liquiden Zustand ist er vollkommen farblos, reagirt nicht auf Lakmus oder Weichensyrup, hat einen starken Geruch und eigenthümlich süßlichen Geschmack. Auf die Hand gegossen, fängt er sogleich an zu kochen und erzeugt eine beträchtliche Kälte. Er kocht bei 11° und ist daher in höherer Temperatur gasförmig.

Seine Dichtigkeit ist nach Thénard bei 5° gleich 0,874. Er erstarrt bei 29° unter Null noch nicht. Sein Dampf ist farblos und reagirt weder auf Lakmus noch auf salpetersaures Silber. Das spezifische Gewicht desselben ist 2,219. Das Wasser absorbirt davon ein dem seinigen gleiches Volum. Entzündet man ihn, so brennt er mit einer an den Rändern grünen Flamme und erzeugt viel Salzsäure. Gießt man Wasser in ein Zylinderglas, in welchem man Chlormwasserstoffäther verbrannt hat, so röthet dieses das Lakmuspapier stark und gibt mit Silbernitrat einen starken Niederschlag. Mit dem drei oder vierfachen Volum Sauerstoffgas gemengt, detonirt der gasförmige Aether, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt, gewaltsam und liefert sein doppeltes Volum

Kohlensäure. Bei der Analyse mit Kupferoxyd habe ich gefunden, daß er 37 bis 38 Proz. Kohlenstoff enthält.

Der Chlormwasserstoffäther ist übrigens sehr beständig. Das Wasser zerlegt ihn erst nach langer Zeit; das Natrium in Stücken verändert ihn nicht, aber Kalisolution zerlegt ihn nach und nach, aber nur äußerst langsam. Er ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder 37,73
10 At. Wasserstoff	62,50	7,70
2 At. Chlor	442,65	54,57
1 At. Chlormwasserstoffäther	811,25	100,00
1 At. Doppelkohlenwasserstoff . . .	356,10	43,89
1 At. Salzsäure	455,15	56,11
1 At. Chlormwasserstoffäther	811,25	100,00

Nämlich ein Volum Doppelkohlenwasserstoff und ein Volum Salzsäure verdichtet zu einem Volum.

Läßt man ihn durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Porzellanröhre gehen, so zerlegt er sich in Salzsäure und Doppelkohlenwasserstoff. Zugleich setzt sich eine gewisse Menge Kohle ab und folglich entbindet sich auch eine entsprechende Menge Wasserstoff, was von der Zersetzung herrührt, welche der Doppelkohlenwasserstoff selbst in der Hitze erleidet. Es scheint, daß bei mäßiger Temperatur sich wirklich nur Salzsäure und Doppelkohlenwasserstoff erzeugt, ohne daß Kohle sich absetzt.

Bromwasserstoffäther.

Synon. Hydrobromäther. Hydrobromnaphtha. Lat. Aether hydrobromicus. Franz. Éther hydrobromique.

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 99. Löwig, Ann. der Pharm. III, 288.

5209. Um diesen Aether zu bereiten, bringt man in eine tubulirte Retorte 40 Th. concentrirten Alkohol von 38° und einen Theil Phosphor, und gießt dann durch den Tubulus 7 bis 8 Th. Brom. So oft das Brom mit dem unten im Alkohol liegenden Phosphor in Berührung kommt, so verbinden sich beide rasch unter Entbindung von Wärme. Das Phosphorbromid zerlegt dann das Wasser und den Alkohol und

liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man destillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die destillirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der Bromwasserstoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so fügt man zu dem Waschwasser noch etwas Aetkali.

Der Bromwasserstoffäther ist farblos und durchsichtig, schwerer als Wasser, riecht sehr stark nach Aether und schmeckt eigenthümlich pikant. Er ist sehr flüchtig und im Alkohol sehr auflöslich, aus welchem er aber durch Wasser gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwasserstoffäther, wenn man ihn unter Wasser aufbewahrt. Noch ist er nicht analysirt worden, allein der Analogie nach darf man seine Zusammensetzung folgendermassen annehmen:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder 22,72
10 At. Wasserstoff	62,5	4,64
2 At. Brom	978,3	72,64
1 At. Bromwasserstoffäther . . .	1346,9	100,00
1 At. Doppelkohlenwasserstoff . .	356,1	26,48
1 At. Bromwasserstoffsäure . . .	990,8	73,52
1 At. Bromwasserstoffäther . . .	1346,9	100,00

Jodwasserstoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwasserstoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebend. XXV, 323 und Gechner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieser Aether ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. destillirt. Bringt man in eine Retorte 2½ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und destillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, so bildet sich dieser Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit gesättigt seyn sollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückstand, der in der Retorte bleibt, so erhält man durch wiederholte Destillation eine neue Menge Aether. Serullas mischte 4 Theile

gleich auch im Alkohol auflösen. Man benützt diese Eigenschaft bei der Analyse, um einige Verbindungen dieser Gattung zu scheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich ist, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen sind die genannten Verbindungen im Alkohol minder löslich als im Wasser.

Man benützt auch diese auflösende Eigenschaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingelben Auflösung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorstrontium gibt eine purpurrothe Flamme; selbst das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Ansehen.

Der Alkohol löst nicht nur diese binären Verbindungen auf, sondern verbindet sich auch mit ihnen und spielt die nämliche Rolle wie das Krystallisationswasser.

So viel ich weiß, verdankt man Hellot die erste Beobachtung dieser Art. Er hat eine eigentliche krystallisirbare Verbindung zwischen dem Alkohol und dem Antimonchlorür entdeckt. Diese Verbindungen sind weder genau untersucht, noch scharf bestimmt, aber sie verdienen gewiß die Aufmerksamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beispiele dieser Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Versuche angestellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet sich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löst sich in dieser Flüssigkeit auf. Die Temperatur erhebt sich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflösung ist dick, klebrig und durchsichtig; sie kocht bei 86°. Läßt man sie im gesättigten Zustande erkalten, so liefert sie rechtwinkelige blättrige Krystalle. Der Luft ausgesetzt, ziehen diese schnell Feuchtigkeit an. Diese Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das wasserfreie Zinkchlorid verbindet sich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflösung, welche, nachdem sie concentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüssig und klebrig wie stark eingedochter Syrup erscheint. Sie setzt bald unregelmäßige Krystalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die concentrirte Flüssigkeit liefert Krystalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt sogar Verbindungen des Alkohols mit den Chloriden des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst wahrscheinlich, daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigenschaft besitzen.

Es wäre interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen Auflösungen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchst merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen und löst viele derselben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche Verbindungen darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graham hat einige Verbindungen dieser Art untersucht.

Die salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in so bedeutender Menge auf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. dieses Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen Auflösungen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzbar sind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol sehr leicht auf, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten als Auflösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft wendet man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Vereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Eiders und aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte heißen Tincturen.

Im Handel findet man nie absoluten Alkohol, sondern dieser enthält stets etwas Wasser, und heißt dann Weingeist; der schwächste aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet sich nicht immer nach dem Gehalt an absolutem Alkohol, sondern hängt auch größtentheils von seinem Aroma oder seinem eigenthümlichen Geschmack ab. Die Weingeistsorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man schnell und sicher den Alkoholgehalt einer jeden geistigen Flüssigkeit bestimmen kann.

Dieses Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es sich nämlich darum handelt, eine Flüssigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Wasser und irgend eine salzige oder zuckerige Substanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beschrieben sind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede ist.

Handelt es sich dagegen um die Untersuchung einer Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, so ist es schon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatur zu bestimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieser Getränke angeben.

Ehedem begnügte man sich mit sehr unvollkommenen Verfahrensarten. Noch vor 100 Jahren schrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeist darauf zu gießen und diesen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, so wurde der Weingeist für gut gehalten; im entgegengesetzten Falle aber wurde er verworfen. Es ist klar, daß der spirituose Theil, nachdem er verbrannt ist, einen wäßrigen Rückstand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demselben Weingeiste entweder sich entzünden, oder auch ganz unverbrannt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Diese Probe wurde also aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein stark in einer Flasche, so bilden sich auf der Oberfläche desselben eine Menge Tröpfchen, und man sagt dann der Weingeist perlt. Diese Eigenschaft besitzt der Branntwein, der die holländische Probe

Doppeltschwefelwasserstoff. Kohlenwasserstoff. 505

1,3 sp. G. mit Schwefelwasserstoff, und mischt hierauf die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum einer ebenso spezifisch schweren Auflösung von schwefelweinsaurem Kalk. Das Gemenge wird hierauf im Marienbad erhitzt. Das Produkt verdichtet sich in einer wohl erkälteten Vorlage. Es enthält Wasser und Schwefelwasserstoff. Man trennt es von dem letzteren durch etwas Quecksilberoxyd oder Quecksilbermercaptid. Das Wasser läßt sich leicht durch Chlorcalcium wegschaffen.

Das reine Produkt siedet bei 36° C. und nicht bei 62° . Das Quecksilbermercaptid löst sich in der 12 bis 15fachen Menge seines Gewichtes kochenden Alkohols auf, woraus es wieder in starkglänzenden blättrigen Krystallen anschießt, welche getrocknet dem polirten Silber gleichen.

Die ätherartige Flüssigkeit, welche man nach Zeise's Verfahren erhält, schwimmt auf dem Wasser. Defantirt, dann mit reinem Wasser geschüttelt, um den abhärrenden Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, und endlich vom Wasser mittelst geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses Liquidum von äußerst durchdringendem Geruch, welcher zugleich an Asafoetida und Knoblauch erinnert, und von süßem Geschmack. Es brennt leicht und gibt dann schweflichte Säure.

Wird dieser Körper einer gelinden Destillation unterworfen, so zerfällt er in zwei Substanzen, welche nicht allein durch ihren verschiedenen Grad der Flüchtigkeit, sondern auch durch andere ausgezeichnete Eigenschaften sich von einander unterscheiden. Der flüchtigere Bestandtheil ist noch wenig untersucht worden und erhielt von Zeise den Namen Thialäther. Den andern Bestandtheil den dieser Chemiker Mercaptan nannte und dem ich, aus später hier unten anzuführenden Gründen, für Doppeltschwefelwasserstoffäther oder Bihydrosulphat des Kohlenwasserstoffs halte, bildet einen Körper von äußerst merkwürdigen Eigenschaften und ganz eigenenthümlicher Natur.

Man erhält diesen Körper auch und zwar in noch größerer Menge, wenn man bei der oben beschriebenen Operation statt des Einfach-Schwefelbariums, das Doppelt-Schwefel-

506 Doppeltschwefelwasserstoff. Kohlenwasserstoff.

Barium (Ba S^2) anwendet. Am leichtesten aber erhält man denselben, wie sich erwarten ließ, durch die Reaction des hydrothionsauren Schwefelbariums ($\text{Ba S} + \text{H}^2 \text{S}$). Es erzeugt sich jedoch in diesem Falle auch Thialather oder wenigstens ein diesem sehr ähnlicher Körper, obschon vergleichungsweise in geringer Menge.

3213. Um den doppelthydrothionsauren Aether vollkommen rein zu erhalten, muß man ihn mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Salze ausscheiden, welches Zeise Quecksilbermercaptid nennt.

Der also bereitete doppelthydrothionsaure Kohlenwasserstoff ist eine klare Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst nicht bei 22° ; er ist farblos und riecht wie andere Produkte dieser Art nach Knoblauch und Asafoetida, aber so durchdringend, daß kein anderer Körper in dieser Beziehung ihm gleich kommt. Sein Geschmack ist zugleich zuckersüß und ätherartig.

Das specifische Gewicht desselben ist bei 15° — 0,642 und sein Siedepunkt 62° . Im Wasser ist er wenig auflöslich, dagegen löst er sich in allen Verhältnissen im Alkohol und im Schwefeläther auf. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Sowohl die alkoholische als wässrige Auflösung desselben gibt mit essigsaurem Blei einen starken zitronengelben Niederschlag; dagegen wirkt jene nicht auf salpetersaures Blei.

Bringt man diesen neuen Körper in Berührung mit Quecksilberoxyd, so zeigt sich eine lebhaftere Reaction. Das Oxyd wird heftig angegriffen, es bildet sich Wasser und man erhält einen farblosen, krystallinischen Körper von besonderer Beschaffenheit. Derselbe Körper bildet sich auch mit dem Quecksilberchlorid (Aeysublimat), und es bildet sich in diesem Falle Salzsäure, die fortgeht. Das Goldchlorid wird ebenfalls in einen ähnlichen Körper umgewandelt.

Der farblose, krystallinische Körper, welcher aus der Einwirkung des Doppelt-Schwefelwasserstoffäthers auf das Quecksilberoxyd entsteht, gibt, wenn er trocken mit Schwefelwasserstoff zusammen kommt, Zinnober und zugleich erzeugt sich dabei wieder Doppelt-Schwefelwasserstoffäther, ohne daß noch ein anderer Körper hierbei gebildet würde.

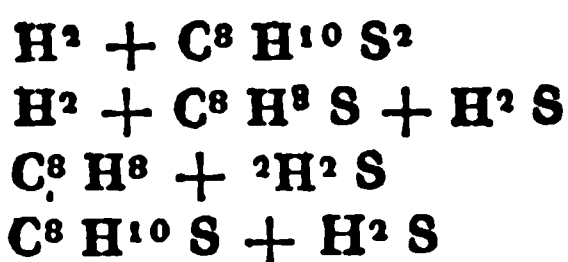
Doppeltchwefelwasserstoff. Kohlenwasserstoff. 507

Zeise fand bei der Analyse diesen Körper zusammengesetzt aus:

2 At. Schwefel
8 At. Kohlenstoff
12 At. Wasserstoff.

Demnach würde die allgemeine Formel für das Mercaptan seyn: $C^8 H^{12} S^2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann rationell durch eine der folgenden vier Formeln ausgedrückt werden:



Die Elementarzusammensetzung dieses Körpers entspricht übrigens ganz der des Alkohols, wenn man sich nämlich die zwei Atome Sauerstoff des Alkohols durch zwei Schwefelatome ersetzt denkt.

Meiner Ansicht nach, muß man diesen Körper, wenn man streng rationell verfahren will, als einen wahren Aether betrachten und dafür die Formel $C^8 H^8 + 2 H^2 S$ annehmen. Demnach wäre derselbe also in die Klasse der Aether zu stellen, die durch Wasserstoffsäuren gebildet werden, nur mit dem Unterschied, daß er statt eines Atoms, zwei Atome Säure enthält.

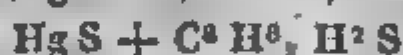
Zeise verwirft diese Hypothese, wegen der Einwirkung, die der Schwefelwasserstoff auf das Quecksilbermercaptid ausübt, welche Reaction seiner Ansicht nach anzudeuten scheint, daß das Metall in diesem Körper nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbunden ist. Ich gestehe aber, daß ich hierin keine so große Schwierigkeit erblicken kann. Wir sehen, daß die Quecksilberverbindung, welche aus $Hg S^2 C^8 H^{10}$ besteht, sich verwandeln kann in $Hg S + H^8 C^8, H^2 S$, wodurch eine Verbindung von Schwefelquecksilber und Schwefelwasserstoffäther ausgedrückt wird. Es ist also begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff, indem er sich mit diesem Aether verbindet und ihn in Doppelt-Schwefelwasserstoffäther verwandelt, so einen flüchtigen Körper bildet, welcher, indem er nicht mit

508 Doppelschwefelwasserstoff. Kohlenohlenwasserstoff.

dem Schwefelquecksilber verbunden bleiben kann, fortgeht und dieses frei und rein zurückläßt.

5214. Betrachtet man diesen Körper als ein Doppelsulphat des Kohlenwasserstoffs, so muß man die Metallverbindungen, welche er bildet, und die Zeise Mercaptide nennt, als Aether betrachten, in denen die Hälfte der Säure sich durch ein Schwefelmetall ersetzt findet.

Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei 86° . Die wieder erstarrte Masse gleicht dem geschmolzenen chloresäuren Kali. Es ist gewöhnlich geruchlos, beim Reiben aber entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch. Bei 125° C. fängt dieser Körper an, sich zu zersetzen und gibt Quecksilber ab. Bei 175° ist die Zersetzung vollständig und liefert neben andern Produkten ein Del, welches dem Thialäther gleicht. Das Quecksilbermercaptid ist im Wasser unlöslich und wenig löslich im Alkohol. Man kann es in einer concentrirten Kalilauge auflösen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Mit Ausnahme der Salpetersäure wirken die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein. Seine Formel ist



Das Goldmercaptid ist eine amorphe Masse, ohne Glanz und Farbe. Gegen Wasser, Alkalien und Säuren verhält es sich wie das Vorhergehende. Man kann es bis auf 220° erhitzen, ohne daß es eine sichtbare Veränderung erleidet.

Behandelt man es in einem Destillirapparat, so gibt es einen öligen Körper und es bleibt in der Retorte reines Gold zurück. Es hat die Formel



Das Platinmercaptid, der trocknen Destillation unterworfen, verwandelt sich in Schwefelplatin. Die Zersetzung geschieht unter Lichtentwicklung; es hat die Formel



Die Kali- und Natron-Mercaptide zeigen stets eine alkalische Reaction. Im wasserfreien Zustand können sie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; allein im Wasser aufgelöst, werden sie durch Erhitzen sehr leicht verändert.

Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Doppelkohlenwasserstoff.

Diese Verbindungen sind weit zahlreicher als diejenigen, welche aus der Vereinigung des Doppelkohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; auch bietet ihre Geschichte größere Schwierigkeiten dar.

Mehrere derselben sind neutral, andere dagegen sind sauer und liefern ganz eigenthümliche ausgezeichnete Doppelsalze. Es existiren endlich noch von einigen dieser Substanzen isomerische Modifikationen, wodurch die Zahl merkwürdiger und genau charakterisirter Körper, welche diese Gruppe enthält, noch vermehrt wird.

3215. Säuren. Die sauren Produkte erhält man durch einfaches Mischen des Alkohols mit concentrirten oder wasserfreien Säuren. Mäßige Steigerung der Temperatur begünstigt ihre Bildung. Der wasserfreie Alkohol eignet sich besser zu deren Bereitung als der käufliche Weingeist. Man kennt bis jetzt nur die Schwefelweinsäure und ihre beiden Isomeren, die Phosphorweinsäure und Oxalweinsäure.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Gemische aus Alkohol und verschiedenen Säuren, denen die ältern Chemiker den Namen weinige Säuren gaben, wenigstens einen Theil ihrer besondern Eigenschaften der Bildung dieser Arten von Verbindungen verdanken. Sehr wünschenswerth und nützlich würden Untersuchungen seyn, welche die Entdeckung neuer Verbindungen zum Zweck hätten, die ich in den weinigen Säuren vermuthete.

Die bekannten sauren Verbindungen sättigen die Basen, indem sie Doppelsalze bilden. Man nannte sie Säuren, und betrachtete sie auch als solche. Dieser Umstand ist übrigens von keiner sonderlichen Wichtigkeit, sobald man nur einmal die Natur dieser Körper kennt, welche im Allgemeinen saure Salze des Doppelkohlenwasserstoffs sind.

Wir haben bereits anderwärts die in dieser Beziehung aufgeworfene Frage näher beleuchtet, welche darin besteht, zu wissen, ob man diese Verbindungen als Salze des Doppelkohlenwasserstoffs, als Aethersalze oder gar als Alkohol-

Die Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf dieselben ist noch nicht näher untersucht worden; ebenso die Wirkung der Säuren. Mit den Basen dagegen sind in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt worden. Die wasserfreien Basen äußern im Allgemeinen keine Wirkung auf dieselben; dagegen bemächtigen sich die wasserhaltigen und starken Basen, wie Kali oder Natron, der Säuren und machen den Doppeltkohlwasserstoff frei, welcher Wasser aufnimmt und wieder Alkohol wird.

Das Ammoniak verhält sich aber gegen diese Verbindungen auf ganz eigenthümliche Weise, wovon später bei Gelegenheit des Oxaläthers die Rede seyn wird.

Alle diese zusammengesetzten Aether äußern keine Wirkung auf das Chlorcalcium, wenigstens wenn sie nicht zu lange damit in Berührung gelassen werden. Es folgt daraus, daß man ihnen mit Hilfe dieser Substanz das Wasser oder den Alkohol entziehen kann, wenn sie beide nicht chemisch gebunden, sondern bloß beigemengt enthalten.

Die neutralen ätherartigen Verbindungen, welche hier Gegenstand der Betrachtung sind, können auf verschiedene Weise dargestellt werden, allein am besten gelingt die Bereitung, wenn man absoluten Alkohol mit Säuren im Momente ihres Freiwerdens in Berührung bringt, wie wenn sie z. B. aus einem ihrer Salze sich entbinden, das durch Schwefelsäure zersetzt wird. Es eignet sich daher stets ein Gemenge aus einem Salze, Alkohol und concentrirter Schwefelsäure zur Bereitung derjenigen Aether, welche flüchtig sind.

Wenn man einst das neutrale Sulphat des Schwefelwasserstoffs darstellen kann, so wird man wahrscheinlich mittelst desselben viele andere Verbindungen dieser Art erzeugen können, und besonders vortheilhaft dürfte dieses dank zur Bereitung der nicht flüchtigen Aether sich erweisen.

Wir wollen nun der Reihe nach die verschiedenen neutralen und sauren Verbindungen dieser Ordnung betrachten.

Schwefelweinsäure.

Synon. Weinschwefelsäure. Lat. Acidum oenothionicum. Franz. Acide sulfovinique. Sulfate acide oder Bisulfate d'hydrogène carboné. Sulfate acide d'éther.

Dabit, Ann. de Ch. XXXIV, 289 und XLIII, 101. — Serturner, Giltb. Ann. LX, 53. LXIV, 67 und Kastner's Archiv VII, 436. — Vogel, Giltb. Ann. LXIII, 81. — Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 76 und Giltb. Ann. LXX, 403. — Witting, Buchner's Repert. f. d. Pharm. IX, 349. Dull, Berl. Jahrb. f. r. Ph. 1820. 382. — Heeren, Poggend. Ann. VII, 191. — Genet, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 154 u. XLII, 77 u. Poggend. Ann. XIV, 273. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVI, 294. und Poggend. XII, 93. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 153 und XLII, 222. Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 160. — Wöhler und Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486 und XXIV, 169. — Zeise, Erdm. und Schm.-Seidels J. f. p. Eb. I, 259. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. — Marchand, Pogg. Ann. XXXII, 434. — Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 17. und Liebig u. Poggendorff's Handwörterbuch d. Chemie I, 128.

3217. Diese Säure ist ein Bisulphat des Kohlenwasserstoffs. Man scheidet sie leicht aus dem schwefelweinsäuren Baryt, indem man die Basis dieses Salzes mittelst einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure fället, oder indem man schwefelweinsäures Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigewordene Schwefelweinsäure bleibt dann im Wasser aufgelöst; man konzentriert sie unter der Luftpumpe, wobei man darauf achten muß, die Operation nur so weit zu treiben, bis Schwefelsäure zu erscheinen anfängt, denn es würde sich sonst die Schwefelweinsäure schnell zerlegen.

Die also gewonnene Säure ist farblos, sehr sauer, syrupartig und wiegt 1,319. Schon in gelinder Hitze zerfällt sie sich. Führt man mit der Konzentration unter der Luftpumpe zu lange fort, so wird sie zerstört und verwandelt sich in schweflichte Säure, Schwefelsäure und schwefelsauren Kohlenwasserstoff.

Sie löst sich im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auf. Vom Aether wird sie dagegen nicht aufgenommen.

Daß Chlor scheint nicht auf sie einzuwirken. Die Salpetersäure verwandelt sie schnell bei mäßiger Erwärmung in Schwefelsäure.

Die Schwefelweinsäure bildet nur auflöbliche Salze und diese krystallisiren im Allgemeinen sehr leicht und schön.

Es bildet sich diese Säure schon durch bloßes Mischen des Alkohols mit Schwefelsäure. Ebenso enthält das Rasbelsche Wasser der Pharmazeuten viel Schwefelweinsäure. Alle Schwefelsäure wird jedoch nicht in Schwefelweinsäure verwandelt; ein Antheil bleibt stets frei, wie aus den oben erwähnten Versuchen hervorgeht.

Verdünn't man die Schwefelweinsäure mit Wasser und läßt dann das Gemisch kochen, so bildet sich viel freie Schwefelsäure und zugleich wird wieder Alkohol erzeugt.

Es ist bereits oben bemerkt worden, daß wir die Entdeckung der schwefelweinsäuren Salze und in Folge dieser die der Schwefelweinsäure selbst, Dabit verdanken, der durch seine Aethertheorie darauf geführt wurde, in den bei der Aetherbereitung bleibenden Rückständen eine minder sauerstoffhaltige Säure zu suchen, welche auflöblichere Salze als die Schwefelsäure bildet. Als er diese Rückstände durch Kreide oder kohlensäuren Baryt behandelte, erhielt er wirklich neben unlöblichen schwefelsäuren Salzen, zugleich noch löbliche Salze, die man später schwefelweinsäure Salze (Sulfovinates) nannte.

Später ging Sertürner noch weiter und beschrieb drei verschiedene Varietäten dieser neuen Säure. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen, welche die Chemiker unbeachtet ließen, wurden neuerdings durch Magnus vollkommen bestätigt.

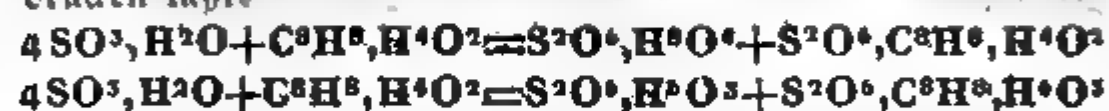
Die lange Zeit nicht näher bestimmte Natur der Schwefelweinsäure, ist jetzt so ziemlich erforscht; wenn die Ansichten darüber voneinander noch abweichen, so beruht dieß allein nur auf der sehr beschränkten Deutung der nämlichen Formeln.

Nachdem Dablt zuerst die Existenz der Schwefelweinsäuren Salze dargethan, und Serturner drei verschiedene Varietäten dieser Salze nachgewiesen hatte, lieferte Hennell die wichtigste Arbeit über diesen Gegenstand, indem er die erste genaue Analyse des schwefelweinsäuren Kalis machte. Die spätern Analysen haben das Resultat seiner, über dieses Salz angestellten Beobachtungen nur bestätigt.

3218. Aus den Versuchen von Magnus geht hervor, daß sich die Schwefelweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur dann erzeugen läßt, wenn man concentrirte Schwefelsäure auf Alkohol einwirken läßt. Am meisten aber erhält man, wenn man absoluten Alkohol anwendet.¹

Der Aether bildet in der Kälte keine Schwefelweinsäure; die concentrirte Schwefelsäure absorbirt ihn zwar, entläßt ihn aber wieder unverändert, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Erhitzt man dagegen das Gemenge, so bildet sich viel Schwefelweinsäure, wie Magnus und Serullas gezeigt haben.

Während der Bildung der Schwefelweinsäure zerfällt die concentrirte Schwefelsäure in zwei Theile; der eine entzieht dem andern Wasser, und dieser vereinigt sich allein mit dem Alkohol. Diese beiden Quantitäten sind gleich, so daß die Reaction sich durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken läßt:



4SO₃, H²O + C⁶H⁸, H⁴O² = S²O⁶, H²O⁶ + S²O⁶, C⁶H⁸, H⁴O²
 4SO₃, H²O + C⁶H⁸, H⁴O² = S²O⁶, H²O⁵ + S²O⁶, C⁶H⁸, H⁴O³
 nämlich 4 Atome concentrirte Schwefelsäure und 1 At. Alkohol bilden 2 Atome Schwefelsäure mit 2 Atomen oder 1½ Atomen Wassergehalt, und 1 Atom Schwefelweinsäure.

Es folgt daraus, daß ein Ueberschuß von Alkohol bei dieser Reaction ganz nutzlos ist, und daß ein Dihydrat oder Sesquihydrat der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Schwefelweinsäure geben würde. Diese Resultate finden auch wirklich, wenigstens für die Schwefelsäure mit 2 Atomen Wassergehalt ihre Bestätigung. Es ist kein positiver Grund vorhanden, die Schwefelweinsäure durch eine oder die andere der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken; aber die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure

auf den Alkohol und die Grenze, bei welcher sie aufhört, veranlassen mich, der erstern Formel den Vorzug einzuräumen.

Die vorangeschickten Bemerkungen beziehen sich nur auf das in der Kälte bereitete Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, das man z. B. erhält, wenn man den Alkohol unter der Luftpumpe abdampft und dessen Dämpfe durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren läßt.

Operirt man mit einem schnell bereiteten Gemenge, so verändert die entbundene Wärme die Resultate, wenigstens nach den Versuchen Hennells zu urtheilen. Indem er concentrirte Schwefelsäure mit ihrem eigenen Gewichte Alkohol von 0,82 mischte, fand er, daß durch die entwickelte Wärme ungefähr drei fünftel der Schwefelsäure in Schwefelweinsäure verwandelt wurden. Erhitzt man dieses Gemenge, so vermindert sich die Quantität der Schwefelweinsäure in dem Maße als der Aether sich entbindet. Fügt man Wasser hinzu, damit es die Stelle des verdunsteten Aethers verträte, und um die Concentrirung der Schwefelsäure zu verhindern, so kann man durch länger fortgesetztes Kochen alle Schwefelsäure wieder finden und die Schwefelweinsäure gänzlich verschwinden machen.

Ferner fand Hennell, daß die concentrirte Schwefelsäure, die mit einem dem ihrigen gleichen Gewichte Wassers und der vierfachen Menge Alkohol von 0,82 sp. Gewicht gemengt worden, Schwefelweinsäure geben kann, nicht sowohl durch die Mischung selbst, als vielmehr durch anhaltendes Kochen, das so lange fortgesetzt wird, bis ein der angewandten Alkoholmenge gleiches Gewicht von der Masse ausgetrieben worden.

3219. Schwefelweinsäure Salze oder Sulphovinate. (Sulfovinales.) Alle schwefelweinsäuren Salze sind, wie bereits oben bemerkt worden, im Wasser und viele selbst im Alkohol auflöslich, weshalb man sie leicht von den entsprechenden Sulphaten trennen kann. Sie krystallisiren im Allgemeinen sehr schön; zuweilen aber auch in perlmutterglänzenden Blättchen, von fettigem Ansehen. In der Wärme zersetzen sich die Sulphovinate der Alkalien ungefähr in einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich Wasser, schweflichte

Säure, Spuren von Kohlensäure und ein Oel, welches Serullas für identisch mit dem schweren Weinöl hält. Meiner Ansicht nach aber sollte dieser Gegenstand aufs Neue untersucht werden. Als Rückstand bleiben schwefelsaure Salze, die mit Kohle gemischt sind.

Erhitzt man gewisse schwefelweinsäure Salze, wie z. B. das Kalisalz mit concentrirter Schwefelsäure, von der man gerade so viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbasis erforderlich ist, so erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem schwefelweinsäuren Salze ein dem feinigsten gleichen Gewicht Wasser und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des Gemisches reinen Alkohol. Hennell sieht in diesen Versuchen einen hinreichenden Beweis für die Ansicht, daß die Schwefelweinsäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung spielt. Die erste Thatsache scheint mir einer ganz besondern Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu seyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer alkalischen Basis im Ueberschusse, so entbindet sich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat sich sogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Wasser kocht und dieses beständig während der Operation erneuert, sie sich in Alkohol, der fortgeht und in Bisulphate oder auch in Schwefelsäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die schwefelweinsäuren Salze haben verschiedenen Wassergehalt. Das Kalisalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten sechs Atome. Die Analyse des ersteren setzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Basis haben. Man kennt bis jetzt noch kein wasserfreies schwefelweinsäures Salz, allein man hat sich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzustellen.

Die schwefelweinsäuren Salze werden entweder aus den Rückständen dargestellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt dieses Gemisch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieser Flüssigkeiten liefern, nachdem sie mit

kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei gesättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter absondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentriert und krystallisiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Wasserbad bei gelindem Feuer geschehen, sonst würde ein Theil des Salzes sich in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, so läßt sich daraus sehr leicht die Schwefelweinsäure abscheiden oder man kann sie zur Darstellung neuer schwefelweinsaurer Salze anwenden. Man braucht sie nur entweder durch Schwefelsäure oder durch Sulphate zu zersetzen. Im erstern Fall wird die Schwefelweinsäure frei, im zweiten bildet sich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abscheidet.

3220. Schwefelweinsaures Kali. (Sulfovinato de potasse.) Es krystallisirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borsäure. Es fühlt sich fettig an und hat einen bittern Geschmack. Im Wasser ist es leicht auflöslich und an der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, schmilzt es und entwickelt einen Dampf, der sich entzündet und schwefelsaures Kali bleibt dabei als Rückstand. Das Kalisulphovinat enthält

1 At. schwefelsaures Kali . .	52,9
1 At. Schwefelsäure	24,3
1 At. Doppelkohlenwasserstoff .	17,3
2 At. Wasser	5,5
	<hr/> 100,0

Diese Analyse ist deshalb merkwürdig, weil sie die erste ist, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der schwefelweinsaurer Salze erhielten. Wir verdanken sie H e n n e l l , und später wurde sie von M a r c h a n d wiederholt und bestätigt. Die in dem Salze enthaltene Wassermenge beweist, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholsalze betrachten kann.

Schwefelweinsaures Natron. (Sulfovinato de Soude.) Es krystallisirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erstarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

Säure, Spuren von Kohlensäure und ein Del, welches Serullas für identisch mit dem schweren Weinöl hält. Meiner Ansicht nach aber sollte dieser Gegenstand aufs Neue untersucht werden. Als Rückstand bleiben schwefelsaure Salze, die mit Kohle gemischt sind.

Erhitzt man gewisse schwefelweinsäure Salze, wie z. B. das Kalisalz mit concentrirter Schwefelsäure, von der man gerade so viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbasis erforderlich ist, so erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem schwefelweinsäuren Salz ein dem feinigsten gleichen Gewicht Wasser und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des Gemisches reinen Alkohol. Hennell sieht in diesen Versuchen einen hinreichenden Beweis für die Ansicht, daß die Schwefelweinsäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung spielt. Die erste Thatsache scheint mir einer ganz besondern Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu seyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer alkalischen Basis im Ueberschusse, so entbindet sich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat sich sogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Wasser kocht und dieses beständig während der Operation erneuert, sie sich in Alkohol, der fortgeht und in Bisulphate oder auch in Schwefelsäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die schwefelweinsäuren Salze haben verschiedenen Wassergehalt. Das Kalisalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten sechs Atome. Die Analyse des ersteren setzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Basis haben. Man kennt bis jetzt noch kein wasserfreies schwefelweinsäures Salz, allein man hat sich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzustellen.

Die schwefelweinsäuren Salze werden entweder aus den Rückständen dargestellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und concentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt dieses Gemisch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieser Flüssigkeiten liefern, nachdem sie mit

kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei gesättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter absondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentriert und krystallisiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Wasserbad bei gelindem Feuer geschehen, sonst würde ein Theil des Salzes sich in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, so läßt sich daraus sehr leicht die Schwefelweinsäure abscheiden oder man kann sie zur Darstellung neuer schwefelweinsaurer Salze anwenden. Man braucht sie nur entweder durch Schwefelsäure oder durch Sulphate zu zersetzen. Im erstern Fall wird die Schwefelweinsäure frei, im zweiten bildet sich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abscheidet.

3220. Schwefelweinsaures Kali. (Sulfovinato de potasse.) Es krystallisirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borsäure. Es fühlt sich fettig an und hat einen bittern Geschmack. Im Wasser ist es leicht auflöslich und an der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, schmilzt es und entwickelt einen Dampf, der sich entzündet und schwefelsaures Kali bleibt dabei als Rückstand. Das Kalisulphovinat enthält

1 At. schwefelsaures Kali . .	52,9
1 At. Schwefelsäure	24,3
1 At. Doppeltkohlwasserstoff .	17,3
2 At. Wasser	5,5
	<hr/> 100,0

Diese Analyse ist deshalb merkwürdig, weil sie die erste ist, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der schwefelweinsäuren Salze erhielten. Wir verdanken sie H e n n e l l , und später wurde sie von M a r c h a n d wiederholt und bestätigt. Die in dem Salze enthaltene Wassermenge beweist, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholsalze betrachten kann.

Schwefelweinsaures Natron. (Sulfovinato de Soude.) Es krystallisirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erstarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

ähnlichen Massen. Es ist bitter, löst sich in seinem Doppelte gewichte kalten Wassers und in der gleichen Menge kochenden Wassers auf. Es besteht aus:

1 At. schwefelsaurem Natron	42,7
1 At. Schwefelsäure	24,0
1 At. Doppelkohlenwasserstoff	17,1
6 At. Wasser	16,2
	<hr/> 100,0

Schwefelweinsaurer Baryt. (Sulfovinat de baryte.) Er krystallisirt in schönen viereckigen Tafeln, welche an der Luft sich nicht verändern, im luftleeren Raum aber 4,5 Proz. Wasser verlieren. Dieses Salz ist im Wasser sehr löslich, im Alkohol aber unlöslich. Der Destillation unterworfen, liefert er außer schweflichter Säure und brenzlichem Wasser, schweres Weinsöl.

Man bereitet es gewöhnlich, indem man die Rückstände von der Aetherbereitung mit kohlensaurem Baryt sättigt und die ausgepresste und filtrirte Flüssigkeit wird in einem Trocknenofen gebracht. Nach Verlauf von einigen Tagen erhält man starkglänzende, durchsichtige Krystalle, die sich als viereckige Tafeln darstellen, welche an der Luft unverändert bleiben. Erhitzt man diese Krystalle vor dem Löthrohr, so schwärzen sie sich und riechen nach Aether und schweflichter Säure. Führt man mit der Erhitzung länger fort, so bleibt ein schlackiges Email, aus schwefelsaurem Baryt bestehend, zurück. Es enthält dieses Salz

1 At. schwefelsauren Baryt	54,9
1 At. Schwefelsäure	16,9
1 At. Doppelkohlenwasserstoff	13,4
6 At. Wasser	12,8
	<hr/> 100,0

Als Magnus dieses Salz bis auf 62,5° erhitzte, verlor es zwei Atome Wasser, also gerade so viel als es bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe verliert. In beiden Fällen hält das zurückbleibende Salz gerade so viel Wasser als erforderlich ist, um mit seinem Kohlenwasserstoff Alkohol zu bilden. Setzt man das Salz zu lange der Temperatur von 62,5° aus, so verliert es bald Alkoholdampf und wird sauer, während sich zugleich schwefel-

fast dieselben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zusammensetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen strebt; allein die Resultate des Versuches sind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spar von Kohle und in der Vorlage condensiren sich 2 Procente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erscheint, zum Theil blättrig krystallinisch ist. Der krystallinische Theil ist im Alkohol löslich, während die zähe Flüssigkeit sich nur im Aether auflöst. Das Gas besteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlensäure.

Dieser Versuch, der von Th. v. Saussure mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, klärte die Natur des Aethers sehr auf, allein seine Zusammensetzung ist erst durch die nachstehenden Analysen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet sich äußerst leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerstoff gemengt, so verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlensäure, indem er sechs Volume Sauerstoffgas absorbirt. Enthält das Sauerstoffgas mehr als das Drittel seines Volums Aether, so ist die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektrischen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether schlagen, so verpufft dieser nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einige Tropfen Aether fallen, so reicht schon der sogleich sich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explosirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Lussac hat schon, indem er die von Th. von Saussure erhaltenen Resultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zusammenhielt, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers festgestellt. Später mittelst Kupferoxyd gemachte Analysen haben dieß vollkommen bestätigt. Der Aether besteht sonach aus:

Boden sinkt. Dieses Del ist das schwere Weinöl. Es geht auch schwefelichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des Schwefelweinsäuren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

3221. Schwefelweinsäures Eisen. (Sulfonate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresziren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Plechatsalle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsäures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsäures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

wir haben unter gleichen Umständen ein saures, in seidenartigen Nadeln krystallisiertes Salz erhalten. Die Sulphovinate des Blei's verdienen also aufs Neue untersucht zu werden.

Schwefelweinsaures Kupfer. (Sulphovinate de cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflösen des kohlensauren Kupfers in Schwefelweinsäure. Die Auflösung liefert durch Abdampfen blaue Krystalle in großen Tafeln, welche sich im Wasser und im Alkohol auflösen. Dieses Salz wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in schwefelsaures Salz über, wenn man es bis einige Grade über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, oder auch, wenn man es lange Zeit im Wasser kochen läßt. Sehr leicht erhält man es auch mittelst schwefelweinsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupfer. Dieses Salz enthält wahrscheinlich sechs Atome Wasser. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns damit begnügten, es durch bloßes Auspressen zwischen doppeitem Fließpapier auszutrocknen. Es sollte daher wiederholt analysirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft getrocknet worden.

Aethionsäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XII, 62 und Gilbert Ann. LX, 53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann. d. Pharm. XIII, 35.

3222. Im Jahr 1818, als die Versuche von Dabit beinahe vergessen waren, beschrieb Sertürner, aber nicht sonderlich klar, drei Säuren, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure und des Alkohols bilden. Er nannte erste Aethionsäure diejenige, welche wir Schwefelweinsäure nennen, und zweite und dritte Aethionsäure, zwei andere Säuren, deren Existenz so ungewiß zu seyn schien, daß man wenig darauf achtete. Indessen hat Magnus in neuester Zeit die Säuren Sertürners oder, wenigstens etwas Aehnliches wieder gefunden.

Wir wollen diese neuen Körper nun beschreiben, indem wir den ersten Aethionsäure und den zweiten Isäthionsäure nennen. Beide sind nicht nur isomerisch unter sich,

Boden sinkt. Dieses Del ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsäuren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

5221. Schwefelweinsäures Eisen. (Sulfovinate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresciren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsäures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsäures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zerseht; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

r haben unter gleichen Umständen ein saures, in seidenartigen Nadeln krystallisiertes Salz erhalten. Die Sulphovitate des Blei's verdienen also aufs Neue untersucht zu werden.

Schwefelweinsaures Kupfer. (Sulphovinate cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflösen des kohlensauren Kupfers in Schwefelweinsäure. Die Auflösung wird durch Abdampfen blaue Krystalle in großen Tafeln, welche sich im Wasser und im Alkohol auflösen. Dieses Salz wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in schwefelweinsaures Salz über, wenn man es bis einige Grade über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, oder auch, wenn man es einige Zeit im Wasser kochen läßt. Sehr leicht erhält man auch mittelst schwefelweinsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupfer. Dieses Salz enthält wahrscheinlich sechs Atome Wasser. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns damit begnügten, es durch bloßes Auspressen zwischen doppelttem Fließpapier auszutrocknen. Es sollte daher wieder analysirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft getrocknet worden.

Aethionsäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 62 und Gilbert Ann. 53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann. Pharm. XIII, 35.

3222. Im Jahr 1818, als die Versuche von Dabigne nahe vergessen waren, beschrieb Sertürner, aber nicht derlich klar, drei Säuren, welche sich bei der gegenseitigen Wirkung der Schwefelsäure und des Alkohols bilden. Er nannte erste Aethionsäure diejenige, welche wir Schwefelweinsäure nennen, und zweite und dritte Aethionsäure, zwei andere Säuren, deren Existenz so ungewiß zu seyn schien, daß man wenig darauf achtete. Indessen hat Magnus in neuer Zeit die Säuren Sertürners oder, wenigstens etwas ähnliches wieder gefunden.

Wir wollen diese neuen Körper nun beschreiben, indem wir den ersten Aethionsäure und den zweiten Isäthionsäure nennen. Beide sind nicht nur isomerisch unter sich,

sondern auch meinen Versuchen nach isomerisch mit der eigentlichen Schwefelweinsäure, und unterscheiden sich voneinander nur durch den Wassergehalt.

Diese beiden neuen Säuren sind das Produkt der Reaction wasserfreier Schwefelsäure auf den Alkohol. Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure in absoluten Alkohol, so entbindet sich, wenn die Temperatur etwas gesteigert wird, schweflichte Säure und ein Geruch nach süßem Weinöl. Verhindert man aber das Steigen der Temperatur und operirt langsam, so wird alle Schwefelsäure durch den Alkohol absorbiert, und es bildet sich ohne irgend eine Gasentwicklung eine ölige Flüssigkeit. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so bilden sich Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure, welche sich lange Zeit unter der erwähnten Flüssigkeit konserbiren; sie lösen sich bei Zugabe von Alkohol auf. Hat man aber von diesem gleich anfangs eine hinreichende Menge angewendet, so mischt sich die Flüssigkeit, welche sich bildet, mit Wasser, ohne merkliche Wärmeentbindung.

Wird diese wäßrige Auflösung durch Baryt gesättigt, so erhält man einen beträchtlichen Niederschlag von Enlybat dieser Basis, zugleich aber auch ein lösliches Barytsalz, das sich sehr leicht zersetzt, weshalb man es im luftleeren Raum abdampfen muß.

Dieses neue Salz enthält Schwefelsäure, es ist aber nicht schwefelweinsaurer Baryt, denn dieser ist im Alkohol auflöslich, krystallisirt und giebt in hoher Temperatur schweflichte Säure und süßes Weinöl. Das neue Salz löst sich dagegen nicht im Alkohol auf, kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, liefert beim Erhitzen kein süßes Weinöl, sondern nur Schwefelsäure in beträchtlicher Menge und verbreitet einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch.

Nach Magnus enthält sie:

2 At. Schwefelsäure	. 41,3	
1 At. Baryt	. . . 39,4	•
8 At. Kohlenstoff	. . 12,6	
8 At. Wasserstoff	. . 2,1	
2 At. Wasser	. . . 4,6	
	<hr/> 100,0	

Im Allgemeinen lösen sich die sehr wasserstoffhaltigen Körper besser im Aether als im Alkohol und besser im Alkohol als im Wasser auf. Der umgekehrte Fall findet statt bei den sauerstoffreichen organischen Körpern.

3194. **Bereitung des Aethers.** Man bereitet den Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure destillirt und das erhaltene Produkt mittelst Wasser und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal destillirt. Schon seit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die Schwefelsäure durch diese Behandlung nicht verändert wurde, und man suchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Eadet empfahl zum Beispiel, auf die nach der ersten Destillation in der Retorte bleibende Schwefelsäure ein dem zuerst angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und nun die Destillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte aber bald, daß dieses Verfahren verworfen werden mußte, weil eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende der ersten Destillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das allgemein wurde. Es besteht darin, daß man dem Gemenge Alkohol zugibt, in dem Maße als die Bildung des Aethers vorwärts schreitet. Dieses Verfahren muß allen Versuchen, den Aether sicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde gelegt werden. Wir werden auch sehen, wenn weiter unten die Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch diese Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol verwandelt werden kann. Da das bis auf diesen Punkt vervollkommnete Verfahren meines Wissens noch nicht im Großen ausgeführt worden, so werde ich hier nur die bis jetzt angewendeten Apparate beschreiben.

3195. Die an sich zwar sehr einfache Bereitung des Aethers erfordert doch einige Vorsichtsmaaßregeln, welche hier nun angedeutet werden sollen. Man mischt gleiche Theile concentrirte Schwefelsäure und rektifizirten Alkohol von 86°. Da die Wärme, welche sich während des Mischens entbindet, so bedeutend seyn würde, daß dadurch die Gefäße zerspringen würden, so muß man die Säure unter beständigem Umrühren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

funken, welche man durch Erhitzung des äthionsauren Baryt erhält.

Läßt man eine Auflösung dieses Salzes kochen und fügt sie nachher aufs Neue mit Baryt, um die freigewordene Schwefelsäure wegzuschaffen, so erhält man viel schwefelren Baryt, und ein Doppelsalz dieser Basis, das Schwefelsäure enthält. Dieses Salz krystallisirt und unterscheidet wesentlich sowohl vom schwefelsauren als auch vom äthionsauren Baryt, aus welchem es dargestellt wird. Es löst sich schwierig, aber doch leichter als der äthionsaure Baryt in Alkohol auf, so daß, wenn letzterer nicht vollständig zerlegt worden und man eine Gemenge von beiden Salzen hat, man solche mittelst concentrirtem Alkohol scheiden kann, wenn man ein beträchtliches Quantum davon anwendet.

Der isäthionsaure Baryt krystallisirt leicht aus einer Auflösung im Alkohol oder Wasser. Er kann, ohne sich zu zerlegen und Wasser zu verlieren, einer Temperatur von 100° widerstehen; erhitzt man ihn aber noch stärker, so bläht sich auf, indem er sich auf eine ganz besondere Weise zerlegt wird schwarz, entwickelt eine noch nicht näher untersuchte Flüssigkeit und riecht ganz eigenthümlich durchdringend.

Dieses Salz detonirt sehr heftig, wenn es mit chlorreichem oder salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird. Ein ziemlich starkes Quantum von kohlensaurem Natron bemengt, verhindert diesen Effect nicht. Noch hat man den Schwefelsäuregehalt dieses Salzes nicht genau bestimmen können. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man eine Gemenge von 1 Theil dieses Salzes mit 3 Th. Salpeter und ebenso viel kohlensaurem Natron fein pulverisirt und in kleinen Portionen in einen glühenden Platintiegel einträgt, wobei man aber den Tiegel jedesmal sogleich wieder zudecken muß.

Magnus fand dieses Salz zusammengesetzt aus

Schwefelsäure	. 41,5
Baryt	. . . 39,6
Kohlenstoff	. . 12,8
Wasserstoff	. . 2,0
Wasser	. . . 4,8
	<hr/> 100,7

raus sich ergibt, daß dasselbe vollkommen ebenso gemischt wie das vorhergehende Salz.

3224. Man ersieht hieraus, daß die Untersuchungen über Schwefelweinsäure, die Aethionsäure und Isäthionsäure nicht als geschlossen angenommen werden können¹⁾; man kann deshalb auch noch nicht mit Sicherheit bestimmen, wie sie Klasse von Körpern betrachtet werden muß. Nach dem jetzigen Stande unserer Erfahrung, die wir in dieser Hinsicht erlangt haben, kann man wenigstens zuversichtlichaupten, daß, indem man diese Verbindungen als saure anorganische Salze des Doppelkohlenwasserstoffs ansieht, man einen genauen Begriff von ihrer Zusammensetzung erhält. Vielleicht aber müssen einige derselben später noch zu der anstimmlichen Säure gestellt werden, welche Mitscherlich in Benzin und wasserfreier Schwefelsäure darstellte.

Vorerst wäre es nöthig mehrerlei Salze vermittelst dieser Säuren darzustellen und sorgfältig zu analysiren. Besonders wichtig ist es, die Einwirkung des reinen Doppelkohlenwasserstoffs auf die wasserhaltige oder wasserfreie Schwefelsäure zu studiren und auszumitteln ob sich neue Säuren oder eine von den schon beschriebenen bilden.

Im folgenden Artikel sehen wir, daß man das neutrale Salz des Doppelkohlenwasserstoffs noch nicht kennt; man darf übrigens aber hoffen, es bald darzustellen und es würde dann in dieser Beziehung äußerst interessant seyn, sorgfältig die Natur der Oele zu untersuchen, die man erhält, wenn man die schwefelweinsäuren Salze destillirt.

1) Nach den neuesten Untersuchungen von Liebig ist die Existenz der Aethionsäure sehr zweifelhaft, denn es hat sich ergeben, daß der nach Magnus dargestellte äthionsaure Barut noch schwefelweinsäuren und zuweilen auch schwefelsäuren Barut und ein anderes neues Barutsalz enthält. Die Isäthionsäure wird nunmehr von Liebig als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz betrachtet, daher der Name Aetherunterschwefelsäure. (G. Handwörterbuch d. Chemie v. Liebig u. Voggenreff I, 137).

Schwefeläther *).

Synon. Aetherschweifelsaures Aetherol; weinschwefelsaures Weinöl; schwefelsaures Aetherin; süßes oder schweres Weinöl. Lat. *Oleum vini dulco.* Franz. *Ether sulfatique; Sulfate double d'éther et d'hydrogène; Sulfate d'hydrogène carboné* (Serullas); *huile de vin pesante,*

Hellot, *Mém. de l'Acad. des sc.* 1739. 62. — Dabill, *Ann. de Ch. et Ph.* XXXIV, 303. Hennell, *Schwigg.* J. XXI, 53 und Pogg. Ann. IX, 12. und XIV, 273. Serullas, *Poggend. Ann.* XV, 20 u. *Schwigg.* J. LV, 147. — Vogel, *Journ. de Pharm.* VI, 1. — Zibsig, *Pogg. Ann.* XIII, 496.

5225. Es scheint, daß die Substanz, welche hier abgehandelt werden soll, schon Paracelsus kannte, der sie süßes Butyrolöl nannte. Später gab man ihr den Namen süßes Weinöl, welchen sie jetzt noch besitzt.

Unter den Chemikern, welche Untersuchungen über dieses Oel angestellt haben, verdient Hellot einer besondern Erwähnung, denn man verdankt ihm mehrere wichtige Beobachtungen, welche selbst in der letzten Zeit noch für neu gelten.

Hellot wußte sehr gut, daß, wenn man den Alkohol mit concentrirter Schwefelsäure destillirt, sich eine ölige Substanz bildet, welche schwerer als Wasser ist, die aber, wenn sie in Berührung mit vielem Wasser kommt, nach einiger Zeit leichter als diese Flüssigkeit wird. Es scheint sogar, Hellot habe die Krystallisirbarkeit des leichtern Oels schon gekannt; denn er erhielt bei seinen Versuchen eine Art Kampher, die an das von Hennell und Serullas neuerlichst beschriebene ähnliche Produkt erinnert. Uebrigens hat seit Hellot's Arbeit bis auf die neueste Zeit das Weinöl die Aufmerksamkeit der Chemiker gar nicht in Anspruch genommen und trotz einiger neuern und sehr sorgfältigen Untersuchungen kennt man diese Substanz bei Weitem noch nicht genau genug.

*) Hr. Dumas nennt den durch Schwefelsäure oder andere Säuren veränderten Alkohol schlechthin Aether, wenn er keine der zu seiner Bereitung angewandten Säuren enthält; Schwefeläther dagegen nennt er konsequent die aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugte neutrale Verbindung, welche Schwefelsäure enthält, analog den übrigen säurehaltigen Aethern, wie z. B. Salpeteräther, Essigäther etc.

Um schweres Weinöl darzustellen, destillirt Serullas ein Gemenge von 1 Theil Alkohol und 2½ Theilen konzentrierter Schwefelsäure. Es bildet sich etwas Aether, dann eine gelbe ölige Flüssigkeit, stets begleitet von einem wässrigen sauren Liquidum, welches bald schwerer, bald leichter als jener ist.

Man dekantirt diese ölige Flüssigkeit, wäscht sie mit kaltem Wasser, dekantirt aufs Neue und bringt sie unter den Rezipienten der Luftpumpe neben zwei Schalen, wovon die eine konzentrirte Schwefelsäure und die andere Natriumalkali enthält. Die schweflichte Säure, das Wasser und der Alkohol, ja selbst der Aether, wenn davon vorhanden ist, werden nach und nach absorbiert und nach ein oder zwei Tagen ist die Substanz rein, oder wenigstens so rein als man sie bis jetzt hat darstellen können.

Das Weinöl ist verschieden von Farbe. In dem Momente, wo es sich in der Vorlage vereinigt, ist es gelb; im luftleeren Raum nimmt es nach und nach verschiedene Nuancen von grün und blau an. Setzt man es nachher der Luft aus, so verliert es seine Farbe, erhält sie aber wieder an der Luft oder wenn es erhitzt wird.

Es besitzt einen aromatischen durchdringenden Geruch, erfrischenden, etwas bitteren Geschmack; im Alkohol und Aether ist es löslich, aber nicht im Wasser. Sein spezif. Gewicht ist 1,133, und die Zusammensetzung desselben ist verschieden befunden worden, wie aus folgenden Analysen sich ergibt:

	Heuvel.	Serullas.	Reibig.	Dumas.
Kohlenstoff . .	53,7	33,0	33,2	45,3
Wasserstoff . .	8,3	5,5	5,4	7,9
Schwefelsäure .	37,0	55,0	55,6	—
Wasser . . .	—	6,1	5,8	—
	<hr/> 99,0	<hr/> 99,6	<hr/> 100,0	<hr/>

Ich bemerke hier, daß ich nicht gleiche Resultate erhielt, als ich dieses Produkt, welches ich von zwei aufeinanderfolgenden Bereitungen erhalten hatte, analysirte, woraus sich ergibt, daß man es hier mit einem Gemenge zu thun hat.

Es ist allerdings anzunehmen, daß dieses Del den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^2 , $\text{C}^2 \text{H}^2$, $\text{H}^2 \text{O}$ enthält, der aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt ist, welcher sich in Auflösung befindet und zwar in verschiedenem Verhältniß. Dieser Ansicht huldigen wir wenigstens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelsäure	. 501,16	51,6
8 At. Kohlenstoff	. 306,08	31,5
10 At. Wasserstoff	. 62,50	6,8
1 At. Sauerstoff	. 100,00	10,1
	969,74	100,0

Cerullas scheint dem durch Rechnung gefundenen Resultat am nächsten gekommen zu seyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man seine Methode auch noch so gewissenhaft befolgt, so erhält man doch immer nur verschiedene Produkte.

Das schwere Weinöl bietet demnach gemischte Eigenschaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieses Produkt unter Wasser weilen oder kocht man es mit dieser Flüssigkeit, so verwandelt es sich nach und nach in Schwefelweinsäure und wahrscheinlich in Alkohol, indem sich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwasserstoff abscheidet, der leichter als Wasser ist. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, so bildet sich nur Schwefelsäure, Alkohol und leichtes Del, indem alle Schwefelweinsäure zerstört wird.

Erhitzt man das schwere Weinöl mit aufgelösten Alkalien, so verwandelt es sich in ein schwefelweinsaures Salz, wahrscheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl scheidet sich ab.

*) Im Französischen wählt Hr. Dumas den Namen Éther sulphatique statt E. sulphurique, um jede Verwechselung mit dem Leptern oder bisher sogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Äther (Éther) zu nennen ist.

Daß Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das schwere Weinöl, wird es damit erhitzt, so bildet sich Schwefelkalium und schwefelsaures Kali.

Könnte man den Schwefeläther rein darstellen, so würde er, wenn man Wasser und Kali darauf einwirken läßt, Alkohol und Schwefelweinsäure oder schwefelweinsaures Kali geben, ohne Del, wie dieß bei dem neutralen schwefelsauren Methylen der Fall ist.

Serullas betrachtet das durch Destillation der schwefelweinsauren Salze erhaltene Del als identisch mit dem schweren Weinöl, welches hier beschrieben worden ist; es ist aber begreiflich, daß diese Ansicht keine Bedeutung mehr hat, seitdem man weiß, daß dieser letztere Körper selbst so sehr varürt.

Leichtes Weinöl. (Huile de vin légère).

3226. Wir haben bereits oben gesehen, daß das schwere Weinöl, wenn es mit Wasser oder aufgelösten Alkalien in Kontakt kommt, ein leichtes Del liefert, das wahrscheinlich im gemengten Zustande schon in dem Produkte existirt. Wie dem aber auch sey, die Entstehung dieses leichten Weinöls bietet immerhin ein ganz besonderes Interesse dar.

Es ist gelb wie Olivenöl, und besitzt ungefähr auch dessen Konsistenz. Erhitzt oder zwischen den Fingern gerieben, zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. Sein specif. Gewicht ist 0,917 oder 0,920. Nach Serullas siedet es bei 280° , aber ich vermuthet, daß sein Siedepunkt veränderlich ist. Bei 35° unter Null erstarrt es. Im wasserfreien Zustand leitet es die Elektrizität nicht. Das Papier bekommt von demselben ähnliche Flecken, wie von fetten Oelen.

Nach Hennell und Serullas enthält es gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, wie der Doppelkohlenwasserstoff.

Hat man das schwere Weinöl mit Wasser behandelt, um den darin enthaltenen Schwefeläther abzuscheiden, der dann ganz in Schwefelweinsäure verwandelt wird, so kann man, dadurch daß man das leichte Weinöl und das saure Wasser sich selbst überläßt, ein neues Produkt erzeugen.

Man bringt die Flüssigkeit in eine Abdampfschale und stellt diese an einen kühlen Ort. Im Winter steht man bis zum nächstfolgenden Tag zahlreiche prismatische Krystalle mitten im Del anschließen, welche sich nach allen Richtungen kriechen. Nach einigen Tagen kann man sie aus der Flüssigkeit nehmen und auf Filtrirpapier trocknen.

Dieser neue Körper ist stark glänzend, und krystallisiert in langen durchsichtigen Prismen; er ist geschmacklos, zerreiblich und knirscht zwischen den Zähnen. Erhitzt verbreitet er einen besondern aromatischen Geruch, ähnlich dem des süßen Weins. Bei 110° schmilzt er und bei 260° verflüchtigt er sich. Im Alkohol und Aether löst er sich auf, das Wasser aber wirkt nicht darauf ein. Sein specif. Gewicht ist 0,999.

Hennell u. Serullas haben dieses sonderbare Produkt analysirt und beide fanden, besonders aber der Letztere, daß er isometrisch mit dem leichten Weinsäure und folglich mit dem Doppelkohlenwasserstoff, mit dem Methylen, dem vierfach Kohlenwasserstoff, mit dem Paraffin und dem festen Rosensäure ist, denn in allen diesen verschiedenen Körpern sind Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen mit einander vereinigt.

Welche Beziehung findet also zwischen dem eigentlichen Schwefeläther und diesen beiden sowohl liquiden als festen Kohlenwasserstoffen statt? Noch hat uns das Experiment bis jetzt keine genügende Aufschlüsse darüber erteilt.

Phosphorweinsäure. (Acide phosphovinique)

Synon. Weinsäurephosphorsäure. Acide phosphovineux.

Lassaigne, Schweigger Journ. XXIX, 201. — Pelouze, Ann. de Ch. et Ph. LII, 37. Liebig, Ann. der Pharmacie VI, 149 und Pogg. Ann. XXVIII, 624.

5227. Da die frühern Versuche von Boullay dem Vater bewiesen hatten, daß es möglich ist, den Alkohol mittelst der Phosphorsäure in Aether zu verwandeln, so wollte man natürlich auch untersuchen, ob phosphorweinsäure Salze existirten. Die ersten Versuche dieser Art verdanken wir Lassaigne. Später stellte Pelouze sehr umfassende und ent-

scheidende Untersuchungen über diese Klasse von Salzen an, deren wahre Konstitution er erst feststellte.

Man bereitet die Phosphorweinsäure auf ganz ähnliche Weise, wie Schwefelweinsäure. Nachdem man den phosphorweinsauren Baryt im Wasser aufgelöst hat, gießt man nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu, bis endlich kein Niederschlag mehr erfolgt. Man filtrirt und dampft hierauf die Flüssigkeit ab, anfangs über freiem Feuer, und zuletzt im luftleeren Raum mittelst Schwefelsäure. Hat die Flüssigkeit Delconsistenz erlangt, so läßt sie sich nicht weiter konzentriren, zersezt sich aber demungeachtet im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie dieß bei der Schwefelweinsäure der Fall ist.

Man kann diese Säure auch durch Zersezung des phosphorweinsauren Blei's mittelst Schwefelwasserstoff darstellen.

Diese Säure schmeckt sehr scharf und sauer, ist geruch- und farblos von ölartiger Konsistenz und röthet das Lakmus sehr stark. Sie löst sich in allen Verhältnissen im Wasser Alkohol und Aether auf; sie bleibt bei anhaltendem Kochen vollkommen unverändert, wenn sie in dem Mehrfachen ihres Volums Wasser aufgelöst ist. Dagegen zersezt sie sich bei der nämlichen Temperatur, wenn sie ganz konzentriert angewendet wird, und gibt anfänglich ein Gemenge von Aether und Alkohol, dann Kohlenwasserstoff, Spuren von süßem Weinöl, und einen Rückstand von Phosphorsäure mit Kohle gemengt.

Noch hat man nicht so viel von dieser Säure im festen Zustand darstellen können, um sie zu analysiren. In der sehr konzentrierten Säure bilden sich jedoch immer Krystalle, allein diese vermehren sich in einer Kälte von 22° nicht weiter.

Die Phosphorweinsäure macht das Eiweiß gerinnen. Bis jezt hat man nicht den geringsten Unterschied zwischen der aus Phosphorsäure oder Paraphosphorsäure bereitete Phosphorweinsäure und phosphorweinsauren Salzen gefunden.

Bringt man die mit Wasser verdünnte Phosphorweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink oder Eisen in Berührung, so entbindet sich viel Wasserstoffgas und man er-

hält phosphorweinsaures Eisenorydul oder Zinkoryd. Sie entbindet aus allen kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet mit den Dryden derselben Salze, von denen die meisten löslich sind.

Die Schwefelsäure und das Barytwasser trüben die wässrige Auflösung derselben nicht.

Diese Säure ist gerade wie die Schwefelweinsäure als ein saures Salz zu betrachten, das aus $C^6 H^6 P^2 O^5$ besteht und eine noch nicht bestimmte Menge Wasser enthält.

Phosphorweinsäure Salze oder Phosphovinate (Phosphovinates.) Die bis jetzt untersuchten phosphorweinsäuren Salze sind sesquibasische Salze. Sie sind ihrem Verhalten nach den schwefelweinsäuren Salzen sehr ähnlich. Die phosphorweinsäuren Alkalien und Erden sind im Wasser fast alle löslich, die meisten übrigen verhalten sich fast ebenso. Durch Phosphorweinsäuren Baryt werden daher das Chlormagnesium, das Eisenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wässrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieses Salz schwächere oder stärkere Niederschläge mit den Zinnorydulsalzen, mit den Quecksilber-, Silber-, Blei- und Kalksalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtschaft also bereitete Phosphovinate lösen sich in verdünnten Säuren auf.

Die auflösblichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesia-Salz erhält man äußerst leicht, indem man die Sulphate dieser Basen durch phosphorweinsäuren Baryt zersetzt.

3228. Phosphorweinsäurer Baryt. Um dieses Salz darzustellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centesimalgraden und 100 Grm. Phosphorsäure von dicker Syrupkonsistenz; dieses Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur desselben auf $60-80^\circ$. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Wassers und neutralisirt nun mit feinpulverisirten kohlensauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüssigkeit, um den Alkoholüberschuß zu verflüchtigen, läßt sie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein sehr schö-

nes weißes Salz, aus der Solution, das sich gewöhnlich in sechsseitigen Tafeln abscheidet. Dieß ist phosphorweinsaurer Baryt, der sich nicht allein zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate, sondern auch zur Darstellung der Phosphorweinsäure selbst eignet.

Das Barytphosphovinat ist weiß, geruchlos und schmeckt unangenehm salzig und bitter, wie alle löslichen Barytsalze. An der Luft effloreszirt es, aber äußerst langsam. Im Alkohol und Aether ist es unlöslich, weshalb es durch beide aus seiner wässrigen Solution gefällt wird.

Bemerkenswerth ist die Auflöslichkeit dieser Säure im Wasser, da sie nicht mit der Temperatur wächst und ein Maximum bei 40° und ein anderes bei 55° hat. Oberhalb und unterhalb dieser Punkte läßt die gesättigte Auflösung Salz fallen. 100 Theile Wasser lösen davon auf bei

0°	3,40 Theile.
5°	3,30
20°	6,72
40	9,36
50	7,96
55	8,89
60	8,08
80	4,49
100	2,80

Melouze, aus dessen Abhandlung wir diese Löslichkeitstafel entnommen, versuchte die Auflöslichkeit dieses Salzes durch eine Curve auszudrücken; die beiden Maxima, die darin vorkommen, scheinen ein Irrthum zu seyn, der ihm entging, als er die Löslichkeit für die zwischen 40 und 55° liegenden Punkte bestimmte.

Wird dieses Phosphovinat erhitzt, so verliert es einen Theil seines Krystallwassers, nämlich 30 Prozente von seinem Gewichte und erhält dann ein glänzendes Ansehen, wie Perlen. Es zerfällt erst in einer nahe an dunkle Rothglut grenzende Temperatur und giebt dann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, schwache Spuren von Alkohol und Aether, und einen Rückstand, der aus neutralem phosphorsaurem Baryt

und fein zertheilter Kohle besteht. Es bildet sich weder süßes Weinöl noch Phosphorwasserstoff.

Der phosphorweinsäure Baryt krystallisirt in verschiedenen Formen, welche alle von einer sehr kurzen Säule mit rhomboidaler Basis abzuleiten sind.

Wird Salpetersäure auf phosphorweinsäuren Baryt gegossen, so wird dieser opalartig.

Es wird dann Phosphorweinsäure frei und salpetersaurer Baryt bildet sich, welcher leicht mittelst Alkohol, in welchem er unlöslich ist, davon abgeschieden werden kann.

Der phosphorweinsäure Baryt giebt, wenn er getrocknet und mit kohlensaurem Kali erhitzt wird, keinen Alkohol wie das Kalisulphovinat. Das Gemenge wird nicht zerstört und beginnt erst nahe beim Dunkelrothglühen schwarz zu werden, ohne daß die Anwesenheit des kohlensauren Kalis, Antheil bei der Erscheinung hätte.

Nach den von Pelouze und Liebig davon gelieferten Analysen, ist das Barytphosphovinat zusammengesetzt aus

1 At. neutralen phosphorsauren Baryt	2806,0	60,7
8 At. Kohlenstoff	306,0	6,6
10 At. Wasserstoff	62,5	1,3
1 At. Sauerstoff	100,0	2,2
12 At. Wasser	1350,0	29,2
	<hr/> 4624,5	<hr/> 100,0

Diese Formel zeigt unmittelbar die Wassermenge, welche das Salz beim Trocknen verliert, wenn es z. B. bis 200° erhitzt wird. Nach Liebig beträgt der Verlust 29,1 und nach Pelouze 30,5 Proz. Das ausgetrocknete Salz enthält also $P^2O^5 + 2 BaO + H^2C^6 + H^2O$. Die zwei rückständigen Atome Wasser gehen erst in dem Momente fort, wenn das Salz sich zersetzt.

3229. Pelouze hat das Hauptverhalten der folgenden Phosphovinate beschrieben.

Das Kaliphosphovinat krystallisirt schwierig und ist sehr verworren. Es ist sehr zerfließlich und schmilzt in seinem Krystallwasser.

Das Kalksalz ist sehr wenig löslich und fällt in kleinen, sehr glänzenden glimmerähnlichen Blättchen nieder, wenn

man phosphorweinsaure Baryt in eine Auflösung von salpetersauren oder salzsauren Kalk gießt.

Es löst sich leicht in Wasser auf, das durch Essig oder Phosphorweinsäure angesäuert ist.

Der phosphorweinsaure Strontian krystallisirt schwierig. Er ist minder löslich im kochenden als im lauwarmen Wasser. Sein Krystallwassergehalt ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Der Alkohol fällt ihn aus seiner wässrigen Auflösung.

Das phosphorweinsaure Silber gleicht in seinem äußern Ansehen und seiner Löslichkeit nach dem Kalksalze sehr, und wird leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Silbernitrat und Baryt-Phosphorinat gewonnen. Es enthält Krystallisationswasser.

Das Bleisalz ist unter allen das unlöslichste und fällt ohne Krystallwasser nieder, enthält aber die zwei Atome Wasser, welche der getrocknete phosphorweinsaure Baryt zurückhält.

Alle diese Salze müssen aufs Neue untersucht werden.

Salpeteräther.

Syn. Untersalpetriger Aether. Salpeternaphtha. Lat. Naphtha nitri, Aether nitricus. Franz. Éther nitrique, Éther hyponitreux.

Navier u. Geoffroy, Mem. de l'acad. de Paris. 1742. 515. — Boguez, Journ. de Phys. I, 478. — Sebastiani, de nitro et modo, cum ejus acido ol. naphthae parandi. 1746. 35. — Senfel, de naphtha nitri per ignem elaboranda. Erf. 1761, 4. — Dehne, Crell, chem. J. I, 44. — Blad, ebendas. I, 50. — Zielesbein, Crell Ann. 1784. 2. 221 u. 312; 1786. 1. 37 u. 150. — Balen, ebendas. 1787, 1, 532. — Woulfe, Journ. de Ph. 1784. — Pelletier, ebendas. XXVI, 457. Depeur, Ann. de Ch. XXII, 144. Proust, ebendas. XLII, 232. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. J. f. Ch. u. Ph. I, 579. — Thenard, Mem. d'arcueil I, 75 u. 359 u. Gehlen J. f. Ch. u. Ph. IV, 18. — Bouillon-Lagrange, Trommsdorff, n. J. der Pharm. V, 1, 356. — Duflos, ebendas. VI, 2, 136. u. Brandes Archiv XXXVI, 279. — Dumas u. Boullay, Pogg. Ann. XII, 430. Van Dorp, Buchner Rep. XXIX, 236. — Winkler, ebendas. XXXI, 463 u. XXIX, 284.

verleihen sie gänzlich in Wasser, es ein fremdartiges Salz aus zu setzen; daher bewahrt man einen Kamm mit kaltem Wasser von Aldehyd.

Setzt man diese Zersetzungserreiter durch ein passendes Salz, so hat man Aldehyd erhalten und weiß abzuscheiden, so ist das Salz im Wasser aufgelöst. Wenn man aus dem Salz zu Salz, so den Gang der Operation zu unterbrechen, den nachgeschickten Salz mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von einem Wasser zu befreien, durch eine mit geschauertem Salz und geschauertem Ammoniak angefüllte Röhre reiben lässt, so erhält man bald die Aldehyd und die Salze des Aldehyds mit kohlensäurehaltigen und gasförmigen Aldehyden mit Aldehydammoniak zu befreien. Diese Aldehyde hat man ganz, wenn man sie durch Trichter in kaltes Wasser von einem anhängenden Wasser befreit und an der Luft trocknen lässt.

Am leichtesten und in bedeutender Menge kann man jetzt die Aldehydammoniak durch Destillation des verdünnten Aldehyds mit Salzsäure und Mangankarborat oder schwefelsaurer Chermiseure darstellen. Man mischt 4 Th. Weingeist von 50 Proz. 6 Th. Mangankarborat, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt das Gemisch. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Säuern Aldehyd mit Weingeist und einigen andern Produkten über; zugleich entweicht sich auch etwas Salzsäure. Da der Aldehyd äußerst flüchtig ist, so muß man das Destillat sehr sorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verlust erleiden will. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagieren; koch findet statt, wenn etwa 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüssigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rektifizirt, so daß man zuletzt $1\frac{1}{2}$ Theile vom Wasser gänzlich, und vom Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieser Operation wird nun mit Ammoniak gesättigt, was am leichtesten geht, wenn man es zuvor mit seinem doppelten Volum Aether mischt und dann in das Gemisch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak sehr schnell absorbiert, so muß man eine Sicherheitsflasche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurücksteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Mischung vor sich geht, mit kaltem Wasser umgeben, weil bei der Absorption des Gases starke Erwärmung statt findet.

arbeitet, indem ich es hier nur als historische Merkwürdigkeit aufführe.

Doktor Blad schlug vor, in eine Glasflasche eine angemessene Menge rauchender Salpetersäure zu gießen, dann darauf eine Schicht Wasser und auf diese wieder Alkohol zu geben, wobei man vorzüglich darauf zu achten hat, daß die drei Schichten gesondert bleiben. Die Flasche wird übrigens offen gehalten, damit das sich bildende Gas entweichen kann. Die Reaction findet allmählig statt und nach 10 bis 12 Stunden ist sie gänzlich beendet und der gebildete Aether befindet sich oben in dem Gefäße.

Woulfe bereitet ein Gemenge von 8 Unzen Alkohol und 6 Unzen Salpetersäure, und bringt dieses Gemenge in einen Kolben mit sehr hohem Hals, mit welchem er einen nach ihm benannten Apparat in Verbindung bringt. Der Aether erzeugt sich auf diese Weise auch ohne Mitwirkung der Wärme.

Derselbe Chemiker gab auch folgende Bereitungsart an: man bringt in eine Retorte vier Pfunde Salpeter, dann gießt man nach und nach ein Gemenge von 4 Pfd. Schwefelsäure und $3\frac{1}{2}$ Pfd. Alkohol, welches man zuvor bereitet haben muß, damit es nicht warm mit dem Salpeter zusammenkomme. Die Retorte wird dann mit einem Apparat verbunden, der dem bei Bereitung des Aethers gewöhnlich angewandten ganz ähnlich ist.

Sobald man das Gemenge auf das salpetersaure Kali gießt, entbindet sich viel Gas, der Aether destillirt über, und die Operation geht vor sich, ohne daß man die Retorte zu erwärmen braucht. Man darf nur kleine Mengen des Gemisches eingießen, weil sonst gefährliche Unfälle statt finden können.

Kaplanche destillirt ein Gemenge von Salpeter und Schwefelsäure und läßt die Salpetersäure in eine Flasche, in der Alkohol enthalten ist, hineintreten; hierauf destillirt er diesen Alkohol wiederum, um den erzeugten Salpeteräther davon abzuscheiden.

Folgendes von Chaptal angegebene und von Proust verbesserte Verfahren wurde lange Zeit angewendet. Man nimmt eine große Retorte, an welche man einen Glasballon

Doppelkohlenwasserstoff und Säuren.

Die Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mit Vorsicht zusammengebracht und wohl abgekühlt werden, so daß die dabei freierwerdende Wärme der Aldehyd leicht ins Kochen und dann sich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederholte Rectification des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Wasserbad erhält man völlig reinen Aldehyd, der bereits vollständig übergegangen, wenn die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gebracht ist.

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure an, so bieten sich folgende interessante Thatsachen dar.

Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff.

Betrachtet man den Alkohol als das Hydrat des Aethers, so lassen sich nach Liebig folgende Verbindungen entwickeln.

$C^2 H^6 \rightarrow$ unbekannter Kohlenwasserstoff

$C^2 H^4 O + H^2 O \rightarrow$ Aldehyd ($C^2 H^4 O^2$)

$C^2 H^4 O^2 + H^2 O \rightarrow$ Aldehydsäure ($C^2 H^4 O^3$)

$C^2 H^4 O^3 + H^2 O \rightarrow$ Essigsäurehydrat ($C^2 H^4 O^4$)

Es fragt sich, ob bei der Essigsäurebildung die Entstehung des Aldehyds der der Essigsäure vorangeht? Obschon der Aldehyd sehr flüchtig ist und diese Eigenschaft der erwähnten Ansicht zu widersprechen scheint, so kann man sich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und schon bei 30 — 35° geht die Essigsäurebildung bekanntlich am reichsten vor sich. Liebig glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Säurefabriken stets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit steht. Man hört nämlich sehr häufig von Säurefabrikanten die Klage, daß in manchen Säurefassern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt ein Äquivalent Essigsäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275)

M. u. G.

Verbindungen der Säuren mit Doppelkohlenwasserstoff.

3205. Wenn wir, wie bisher schon geschehen, den Doppelkohlenwasserstoff als Basis des Alkohols oder Aethers be-

Ist der Apparat also aufgestellt, so erhitzt man die Retorte durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüssigkeit zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das Feuer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, so muß man sie gewöhnlich dadurch zu mäßigen suchen, daß man die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser überstößt. Ohne diese Vorsicht ist der Prozeß so stürmisch, daß die Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der sich bildenden Gase nicht widerstehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation ist beendigt, wenn das Kochen von selbst aufhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückstand, der das mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und der Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander und findet nun in der ersten Flasche eine gelbliche Flüssigkeit, welche aus Alkohol, Wasser, salpetriger und Salpetersäure, und Salpeteräther besteht; die zweite enthält den größten Theil des Aethers, welcher auf dem Salzwasser schwimmt und das Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht einer ätherartigen Flüssigkeit. Man scheidet diese verschiedenen Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausgezogenen Trichter, vereinigt sie und destillirt das Ganze bei mäßiger Wärme, und sammelt das erste Produkt in einer mit Eis umgebenen Vorlage. Der überdestillirende Aether reinigt man, wenn er eine halbe Stunde lang mit Aeskalkpulver digerirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhnlich noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Salpetersäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit welchem man operirt, desto leichter ist die Operation und desto mehr erhält man verhältnißmäßig Aether; es ist dieß auch von der Heftigkeit, mit welcher die Reaction statt findet, leicht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 3 Pinten halt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpetersäure und 100 Grm. Alkohol v. 40° operirt, so ist es nicht nöthig, die Retorte mit kaltem Wasser zu erkälten, wenn man nur das Feuer blöscht, sobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

ganz ruhig und der Aether verdichtet sich vollständig in der ersten Flasche, welche Salzwasser enthält und erkaltet wurde. Man hat dann die übrigen Flaschen nicht nöthig, wodurch die Arbeit bequemer wird, weil der Apparat einfacher und der Druck viel geringer ist. Das oben angegebene Quantum liefert ungefähr 45 bis 50 Grammen gereinigten Salpeteräther.

Ich bemerke hierbei nur noch, daß man bei dieser Operation deshalb Salzwasser anwendet, weil es nicht gefriert, wie das gewöhnliche Wasser, umgeben von der kalmachenden Mischung, thnn würde.

Außer dem Salpeteräther bildet sich bei dieser Reaction noch Wasser, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Kohlensäure, Essigsäure und auch etwas Essigäther, den man nur vom Salpeteräther dadurch scheiden kann, daß man den Unterschied der Flüchtigkeit beider Flüssigkeiten benützt.

Unter den verschiedenen Produkten, welche in der Retorte bleiben, findet sich eines, das unter dem Namen Hierne's Krystalle bekannt ist und das von mehreren Chemikern für Dralsäure erkannt wurde. Thénard fand diese Substanz in dem untersuchten Rückstand, als er die Destillation so weit trieb, daß der Rückstand fast trocken war. Es scheint demnach, daß dieses nur ein zufälliges Produkt ist und erst unter Umständen sich bildet, welche erst eintreten, nachdem die Hauptreaction vorüber ist.

Derselbe Rückstand enthält auch eine sehr leicht verkohlbare Masse, die bis jetzt noch nicht näher untersucht worden ist.

Der auf besagte Weise erhaltene Salpeteräther enthält immer, wenn er nicht rectificirt worden ist, je nach der angewandten Bereitungsart mehr oder weniger salpetrige Säure. Man schafft diese Säure weg, wenn man ihn einige Zeit mit Aetzkalk oder Aetzbaryt-Pulver zusammen läßt und nachher destillirt.

Depeur sah, nachdem er den rohen Salpeteräther mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak behandelt und destillirt hatte, Deltropfen erscheinen, deren Natur noch

ht näher untersucht worden. Dasselbe Del zeigte sich auch, er durch eine Säure das Kali sättigte, mit welchem der Aether eine Zeitlang in Berührung gewesen war.

Ist der nach den verschiedenen oben beschriebenen Anben bereitete Salpeteräther wohl identisch? Diese Frage dient sehr genau untersucht zu werden.

3232. Der reine Salpeteräther ist eine blaßgelbe Flüssigkeit von starkem Geruche, welche in sehr verdünntem Zustande an die Reinette oder den Borstorferapfel erinnert. Ein specif. Gewicht ist 0,886 bei 4° C. Er ist sehr flüchtig, schon bei 21° und 0,76 Meter Barometerstand kocht er.

geht dieser Körper sonach schon bei gewöhnlicher Temperatur im Sommer in Gasform über; auf die Hand gegossen, ht er sogleich und verschwindet alsbald unter Kälteerzeugung. Schon durch die bloße Handwärme kann man ihn in einer Retorte destilliren. Er entzündet sich sehr leicht und brennt mit gelber Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Auf Lakmuspapier reagirt er nicht.

In einer verschlossenen Flasche wird er nach einigen Tagen sauer. Das Wasser beschleunigt merkwürdigerweise die Zersetzung.

Vom Wasser wird er in geringer Menge aufgelöst und es riecht dann stark nach Reinettenäpfeln; zugleich wird anderer Antheil Aether zersetzt und liefert Salpetersäure, im Wasser aufgelöst bleibt und Stickstoffoxydgas, das entgeht. Bringt man Salpeteräther mit Kalisolution zusammen, so erhält man in kurzer Zeit untersalpetrigsaures Kali und regenerirten Alkohol. Thénard fand unter den wohl durch Wasser als Alkali erzeugten Produkten der Zersetzung stets auch eine namhafte Menge Essigsäure. Noch ist man aber nicht, ob diese Säure als zufälliges Produkt betrachtet ist, das von etwas Essigäther herrührt, der im Salpeteräther aufgelöst vorhanden ist, oder ob derselbe vielleicht bei der Zersetzung des Letztern erst entstanden ist. Es ist ferner außerdem, daß der durch Thénard angewandte Aether nicht durch Destillation gereinigt wurde, obschon dieß das einzige Mittel ist, um ihn von dem damit vorkommenden Essigäther zu trennen.

Oxaläther.

~~Der Sauerstoff~~ wirkt nicht darauf ein.

~~Der Oxaläther~~ ist zusammengesetzt aus:

2 At. Kohlenstoff	306.1	oder 32.38
2 At. Wasserstoff	62.5	6.60
2 At. Sauerstoff	177.0	18.72
2 At. Stickstoff	400.0	42.30
2 At. Salpeteräther	945.6	100.00
2 At. Doppeltkohlenwasserstoff	355.1	37.66
2 At. Untersalpेत्रige Säure	477.0	50.44
2 At. Wasser	112.5	11.90
2 At. Salpeteräther	945.6	100.00

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 2,627 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,606 erhält.

Oxaläther.

Syn. Oxaläther. Sauersteeäther oder Naphtha. Aether oxalique. Lat. Aether oxalicus. Franz. Ether oxalique.

Bergmann, dessen opus. I, 256. — Thénard, Mem. Chim. II, 11. Bunsen, Schweigg. Journal XIX, 308. — Dumas u. Boullay, Poggend. Ann. XII, 430. Gerhardt, Pogg. Ann. XII, 404. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 288. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3233. Der Oxaläther wurde schon von Bergman entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenschaften der Sauerstee-säure studirte und ein gewisses Quantum dieser Säure mit Alkohol destillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüssigkeit, die an der Retorte streifenartig sich kondensirte und aus welcher er durch Wasser ein schweres Oel präzipitirte, welches er beschrieb und das sich, seinem Verhalten nach, wesentlich vom gewöhnlichen Aether unterschied.

Später setzte Thénard die Existenz des Oxaläthers ganz außer Zweifel und stellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirte, und zwar bei so niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zusammensetzung und die Haupteigenschaften dieses Körpers wurden von Boullay und mir in unserer Abhandlung über die Aetherarten näher bestimmt.

Man kann den Oraläther auf verschiedene Weise bereiten. Da die Sauerkleesäure eine starke Säure ist, so besitzt sie nebst einigen andern Pflanzensäuren die Eigenschaft, einen Aether zu bilden, wenn sie mit Alkohol allein destillirt wird; allein das also erhaltene Aetherquantum ist nur sehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren diesen Körper in reichlicher Menge.

Man destillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalsäure oder auch Sauerkleesalz mit 2 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Man kann die Destillation so weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerkleeäther, und dieser stellt sich als ölige Flüssigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf schwimmenden Alkohol scheiden und dann in ein mit Wasser gefülltes Glas gießen. Zuweilen schwimmt er auf dieser Flüssigkeit; allein in dem Maße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum desselben in die Retorte, so erhält man beinahe ebensoviel Oraläther als das erste Mal. Eine dritte Destillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieser Operation muß man die weingeistigen Produkte mit Wasser behandeln, wodurch Oraläther abgeschieden wird, den man zu dem vorher gewonnenen giebt.

Der also bereitete Aether ist sehr sauer. Er enthält auch noch Wasser, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulverisirter Bleiglätte so lange kochen, bis sein Siedepunkt auf 184° gestiegen ist, auf welchem Punkte er feststehen bleibt. Nimmt man diese Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, so verflüchtigt sich das Wasser, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalsaures Blei, das sich gleich dem

Glätteüberschuß leicht durch Defantiren absondern läßt. Man gießt nun den Aether, der das Fackmispapier nicht mehr röthen darf, in eine ganz trockne Retorte und destillirt ihn.

Der so bereitete Aether ist ein blattiges Liquidum von 1,0929 spez. Gew. bei 7,5°; er köcht zwischen 183 und 184° C. bei 0,76 Meter Barometerstand und seine Spannkraft ist sehr gering. Er riecht aromatisch, zeigt aber zuweilen einige Aehnlichkeit mit Knoblauch oder Phosphor. Im Aikohol oder Aether löst er sich in allen Verhältnissen auf; selbst das Wasser löst etwas davon auf. Er besteht aus:

12 At. Kohlenstoff	459.35	oder	49.7
10 At. Wasserstoff	62.50		6.5
4 At. Sauerstoff	400.00		43.8
	921.85		100.0

Diese Zusammensetzung führt nach meiner Betrachtungsweise auf die rationelle Formel C^3H^2 , C^4O^2 , H^2O .

Die Dichtigkeit des Oralätherdampfes wurde durch Versuche bestimmt zu 5,087, Die Rechnung aber giebt:

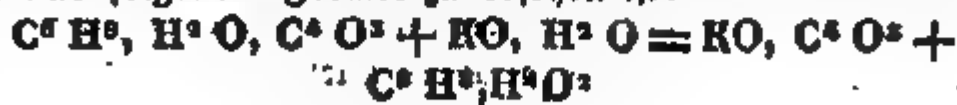
10 Vol. Wasserstoff	0.868
12 Vol. Kohlenstoff	5.004
4 Vol. Sauerstoff	4.210
	10.082

Dividirt man diese Zahl durch 2, so erhält man 5,081 was mit der durch Versuche gefundenen ganz übereinstimmt.

Die Art, wie die Elemente dieses Aethers sich verbinden, ist sehr merkwürdig. Der Dichtigkeit nach drückt jedes Aether-Molekul nur zwei Volume Dampf aus, während in den andern Aetherarten, welche der Doppelkohlenwasserstoff bildet, das Molekul vier Volume ausdrückt.

Der Oraläther kann, wenn er trocken ist, beliebig lang unverändert aufbewahrt werden; ist Wasser zugegeben, so zerfällt er sich schnell in Oraläure und Alkohol.

Die Alkalihydrate zerlegen diesen Aether leicht und verwandeln sich in oralsaure Salze. Die Basis des Aethers bildet wieder Alkohol, indem sie zwei Atome Wasser absorbt, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:



Hier drückt KO ein Atom Alkali aus. Eine konzentrierte Auflösung dieser Basis bewirkt sehr schnell diese Zersetzung, durch deren genaueres Studium viel Licht über die Aetherbildungstheorie verbreitet worden ist.

Das Ammoniak äußert auf den Oxaläther eine Wirkung, die ein hohes Interesse darbietet: diese Wirkung ist verschieden, je nachdem man entweder wasserfreien Oxaläther mit trockenem Ammoniakgas, oder denselben Aether mit liquorem Ammoniak behandelt.

Dramethan. (Oxaméthane).

Dumas u. Boullay, Ann. de Ch. et Ph. XXXVII, 21 u. Poggenb. Ann. XII, 430. — J. Dumas, ebendas. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 292. — Liebig, Ann. der Pharm. IX, 13.

3254. Läßt man einen Strom mittelst Kali getrocknetes Ammoniakgas durch wasserfreien Oxaläther gehen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark, wird trübig und erstarrt endlich ganz. Befindet sich der Aether in einer tubulierten Retorte, so sieht man an den Seiten desselben eine flüchtige Flüssigkeit herabrinnen, welche nichts anderes als Alkohol ist.

Um den Rückstand zu reinigen, löst man ihn in etwas kochendem Alkohol auf, filtrirt dann und läßt ihn durch Erkalten krystallisiren. Man erhält dann schöne blättrige Krystalle von seidenartigem Perlmutterglanz.

Liebig giebt ein etwas abweichendes Verfahren zur Bereitung dieser Substanz an. Er mengt Oxaläther mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol. Der Aether löst sich auf, und man erhält dann, wenn die Flüssigkeit von selbst abdunstet, schöne blättrige Krystalle von diesem neuen Stoffe.

Boullay und ich, wir haben diesen Körper zuerst in unserer Abhandlung über die Aetherarten beschrieben und in der letzten Zeit habe ich denselben „Dramethan“ genannt.

Diese Substanz ist farblos, schmelzbar und flüchtig; sie löst sich im Alkohol auf und erhält sich darin unverändert. Auch von kaltem Wasser wird sie aufgelöst, aber in der Wärme zersetzt sie sich, indem ein saures oxalsaures Ammoniak gebildet wird. Das Ammoniak verändert dieselbe schnell unter Mitwirkung des Wassers in Oxamid.

Das Dramethan enthält:

C ⁴	306,2	oder	41,4
H ²	43,7		5,9
Az	88,5		11,9
O ³	300,0		40,8
	738,4		100,0

Diese Zusammensetzung giebt vollkommenen Aufschluß über die Bildung dieser Substanz. Ich nehme an, daß man wirklich zusammenbringt:

1 At. Oxaläther C⁴ O³, H² C², H² O und

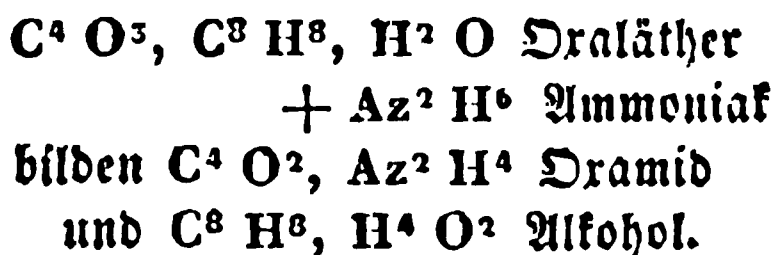
$\frac{1}{2}$ At. Ammoniak Az H³

so bilden diese beiden Körper durch ihre gegenseitige Reaction die neue Verbindung C⁴ O³, H⁴ C⁴, Az H³; und entbinden wird sich C⁴ H⁴, H² O oder Alkohol.

Das Ammoniak bildet also, indem es auf den Oxaläther reagirt, ein wasserfreies Salz, das alle im Oxaläther vorhandene Säure und die Hälfte des Doppelkohlenwasserstoffs und Ammoniaks enthält, während die andere Hälfte des Doppelkohlenwasserstoffs sich mit dem ganzen Wassergehalt des Aethers verbindet und Alkohol bildet.

Behandelt man den Oxaläther durch flüssiges Ammoniak, so wird in der Flüssigkeit ein weißer fein pulveriger leichter Niederschlag erzeugt. Diese Substanz, welche Bauhof zuerst beobachtete, ist vollkommen reines Dramid, wie Viebig neuerdings bewiesen hat.

Man sieht, indem man die untenstehenden Formeln mit einander vergleicht, leicht ein, wie das Ammoniak unter diesen Umständen wirken kann.



Also erzeugt ein Atom Ammoniak, indem es auf Oxaläther reagirt, ein Atom Alkohol und ein Atom Dramid.

Oxalweinsäure. (Acide oxalovinique).

Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3235. Mitscherlich erhielt diese Säure neuerdings und untersuchte sie hinreichend genau, so daß ihre Natur näher bestimmt werden konnte. Meiner Ueberzeugung nach aber muß dieser Gegenstand aufs Neue wieder untersucht werden, denn besonders die Wirkung des Ammoniaks auf diese Körper ist durchaus noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Man löst den Oraläther in wasserfreiem Alkohol auf und fügt zur Auflösung Aepkali, welches zuvor im absoluten Alkohol aufgelöst worden, und zwar genau so viel, als zur Sättigung der Hälfte im Aether erhaltenen Säure erforderlich ist. Es fällt nun bald ein schuppig krystallinisches, im absoluten Alkohol fast unlösliches Salz nieder, welches oralweinsaures Kali ist. Im Wasser löst es sich leicht auf, aus dieser Auflösung krystallisiert es jedoch schwierig.

Ein Ueberschuß einer oxydirten Base verwandelt dieses Salz in ein Oralat und Alkohol, gerade wie der Oraläther selbst dadurch in ein oralsaures Salz und Alkohol verwandelt wird, wovon bereits oben die Rede war.

Das oralweinsaure Kali verändert sich bei 100° nicht. Es enthält ein Atom neutrales Kalioralat und ein Atom Oraläther



und kein Krystallwasser, was sich von selbst aus den Umständen ergibt, unter welchen es gebildet wird.

Man bereitet die Oralweinsäure, indem man oralweinsaures Kali in schwachem Weingeist auflöst; dadurch scheidet sich zuweilen etwas oralsaures Kali ab, welches man auf einem Filter sammelt. Die gereinigte Flüssigkeit setzt nun, wenn man Schwefelsäure nach und nach zutröpfelt, Kalisulphat ab und das Bioralat des Kohlenwasserstoffs oder die Oralweinsäure wird frei.

Diese zersetzt die Carbonate des Baryts oder Kalks und bildet damit lösliche oralweinsäure Salze, welche krystallisiren können, wenn sie bis zur Syrupkonsistenz abgeraucht werden. Aus dem oralweinsäuren Baryt kann sehr leicht die Oralweinsäure dargestellt werden.

Mehrere Basen, wie z. B. das Kupferoxyd zersetzen diese Säure und bilden oralsaure Salze damit. Derselbe

Kalk findet statt, wenn man das orolweinsäure Kali mit schwefelsaurem Kupfer, Mangan, Kobalt, Zink oder essigsaurem Blei digerirt; es bilden sich dann Orolate dieser Metalle. Auch wenn man das orolweinsäure Kali mit Salzsäure kochen läßt, findet eine Zersetzung statt und Kaliumacetat wird gebildet.

Konzentriert: wenn eine Auflösung von Orolweinsäure entweder unter dem Stempelstein der Luftpumpe oder im Marienbad, so erhält man als Rückstand reine Orolsäure und die Orolweinsäure verschwindet gänzlich.

Löst man Oroläther im Alkohol auf, und giebt nach und nach Ammoniak hinzu, bis sich etwas Oramid bildet, das sich als weißes Pulver absondert, so liefert die also bereitete Flüssigkeit beim Abdampfen voluminöse Krystalle einer neuen Substanz, welche nicht wie das orolweinsäure Kali durch essigsaures Blei zersetzt wird.

Nach Mitscherlich wird die Zusammensetzung dieser neuen Substanz durch die Formel $C^{12}H^3Az^2O^2$ ausgedrückt; allein es ist schwierig einzusehen, wie sich eine solche Verbindung hat bilden können.

Verhält es sich aber wirklich also damit, so würde dieser neue Körper doch nicht Oramethan seyn, obschon er sich unter ganz ähnlichen Umständen wie dieser bildet. Es wäre sonach eine comparative Untersuchung beider Körper sehr wünschenswerth.

Ameisenäther. (Éther formique).

Bucholz, *Ereil n. Antb.* VI, 55. Gehlen, *Schweigg. J.* IV, 18. Doebereiner, *ebendaf.* XXXVIII, 362 u. *Ann. der Pharm.* III, 141.

3236. Der Ameisenäther wurde 1777 von Arvidson zuerst dargestellt; später haben Bucholz, Gehlen, und Doebereiner diesen Körper genauer untersucht und seine Eigenschaften beschrieben.

Der Ameisenäther kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Bucholz digerirte mehrere Tage lang ein Gemenge von gleichen Theilen Ameisensäure und starkem Alkohol, destillirte die Hälfte der Flüssigkeit und wusch den erhaltenen Aether mit Wasser, um den Alkohol davon abzuschneiden.

Gehlen destillirte ein Gemenge vom wasserfreiem Alkohol und concentrirter Ameisensäure bis zur Trockne und wiederholte die Destillation mit dem erhaltenen Produkt, bis es zur Hälfte übergegangen war; er schied nachher den Aether vom Alkohol mittelst einer verdünnten Kalilauge, und schaffte das Wasser fort, indem er ihn mit Chlorcalcium zerirrte.

Doebereiner gab neuerdings folgendes Verfahren an: Gelegenheit der Bereitung der Ameisensäure aus Zucker, Schwefelsäure und Manganätheroxyd (2993.)

Man sättigt die hierdurch erhaltene Ameisensäure mit kohlensaurem Natron, dampft dann die Salzlösung bis zur Trockne ab und destillirt sieben Theile des trocknen pulverisirten Salzes mit zehn Theilen concentrirter Schwefelsäure und sechs Theilen absoluten Alkohols. Der sich bildende Ameisenäther muß mit etwas salzinirter Magnesia gesüttelt werden, um ihn von der noch vorhandenen Säure befreien; der Alkohol wird dagegen durch Schütteln mit kaltem Wasser weggeschafft und endlich scheidet man wiederum das Wasser und die letzten Spuren vom Alkohol ab, indem man die Flüssigkeit mit Chlorcalcium in Berührung bringt.

Der Ameisenäther ist farblos und riecht stark nach Essigsäure; anfangs schmeckt er fast so wie er riecht, zuletzt aber auch etwas nach Ameisen. Nach Gehlen wiegt bei 18° 0,915. Er kocht bei 56° C. unter einem Luftdruck von 0,76 Meter. Ein Theil Ameisenäther löst sich in 9 Th. Wasser bei 18° auf; diese Auflösung wird sauer und enthält Alkohol und Ameisensäure. Das Kali beschleunigt diese Zersetzung. Der Ameisenäther ist zusammengesetzt aus

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
	<hr/> 934,10	<hr/> 100,00

Diese Formel zerfällt in die folgende:



Es wurde bereits oben erwähnt, daß das essigsaure Äthyl mit dem Ameisenäther isomerisch ist. Ich bemerke

außerdem noch, daß derselbe noch wenig untersucht und schlecht analysirt worden, und daß er daher aufs Neue einer Untersuchung unterworfen werden muß, und zwar um so mehr als seine physikalischen Eigenschaften, mit denen des ihm isomeren Körpers identisch zu seyn scheinen.

Drychlorkohlensaurer Aether. (Éther oxy-chlorocarbonique).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225.

3237. Man erhält diesen Aether, wenn man absoluten Alkohol mit Drychlorkohlensäure zusammen bringt. Ein ziemliches Quantum kann man bereiten, indem man in einem 15 Liter haltenden Ballon, der mit drychlorkohlensaurem Gas gefüllt ist, das vorher auf gewöhnliche Weise unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaßregeln bereitet worden *), 30 Grammen absoluten Alkohols gießt. Dieser erhitzt sich dann sogleich und nimmt eine Bernsteinfarbe an. Man schüttelt die Flüssigkeit im Ballon und wenn die Reaction beendet ist, läßt man Luft hinein, um das verschwundene Gas zu ersetzen. Nach einer Viertelstunde zieht man die Flüssigkeit aus dem Ballon und giebt ungefähr sein Volumen destill

*) Die Nothwendigkeit, in der ich mich befand, große Mengen dieses Gases zu bereiten, hat mich auf eine vereinfachte Bereitungsart desselben geführt, die ich hier beschreiben will.

Ich habe gefunden, daß das direkte Sonnenlicht, in dessen Bildung nicht unmittelbar nöthig ist, sondern daß die mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxydgas gefüllten Ballons sich vollkommen bei gewöhnlichem Tageslicht unter Bildung von Chlorkohlensäure entfärben. Das Sonnenlicht beschleunigt diese Bildung nur.

Ich suchte die Ballons leichter austrocknen, indem ich die harzigen Ritze vermied, welche unter diesen Umständen stets große Nachtheile darbieten, wegen des Alkohols, den man anwenden muß. Durch Anwendung von Kautschuck umgeht man diese Unannehmlichkeit gänzlich. Man wählt irgend einen wohl ausgetrockneten Ballon und nimmt einen Hahn, an welchem man den Hals einer Kautschuckflasche fest bindet, deren Bauch offen ist, um den Hals des Ballons aufnehmen zu können, über welchen man den Kautschuckbeutel ganz fest spannt. Mittels eines Bleirings, der genau auf die Mündung des Ballons paßt, und der die Hahnöffnung durchläßt, erhält man den Kautschuckbeutel offen und verhindert zugleich, daß er durch den Druck der Luft, wenn man den Ballon leer pumpt, nicht platt gedrückt wird.

liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man destillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die destillirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der Bromwasserstoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so fügt man zu dem Waschwasser noch etwas Aetkali.

Der Bromwasserstoffäther ist farblos und durchsichtig, schwerer als Wasser, riecht sehr stark nach Aether und schmeckt eigenthümlich pikant. Er ist sehr flüchtig und im Alkohol sehr auflöslich, aus welchem er aber durch Wasser gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwasserstoffäther, wenn man ihn unter Wasser aufbewahrt. Noch ist er nicht analysirt worden, allein der Analogie nach darf man seine Zusammensetzung folgendermassen annehmen:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder 22,72
10 At. Wasserstoff	62,5	4,64
2 At. Brom	978,3	72,64
1 At. Bromwasserstoffäther . . .	1346,9	100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	356,1	26,48
1 At. Bromwasserstoffsäure . . .	990,8	73,52
1 At. Bromwasserstoffäther . . .	1346,9	100,00

Jodwasserstoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwasserstoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebendas. XXV, 323 und Fehner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieser Aether ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. destillirt. Bringt man in eine Retorte $2\frac{1}{2}$ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und destillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, so bildet sich dieser Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit gesättigt seyn sollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückstand, der in der Retorte bleibt, so erhält man durch wiederholte Destillation eine neue Menge Aether. Serullas mischte 4 Theile

Jod mit 10 Th. Alkohol von 0,833, gibt dann nach und nach 2½ Th. Phosphor hinzu und unterwirft das Ganze der Destillation. Wenn der größere Theil des Alkohols übergegangen ist, gießt man noch ungefähr 3 Theile Alkohol in die Retorte und destillirt bis zur Trockne. Man mischt nun das Destillat mit Wasser, um den Aether vom Alkohol zu sondern, und rektifizirt dann den Aether, indem man ihn über Chlorcalcium destillirt.

Der Jodwasserstoffäther ist farblos und riecht durchdringend nach Aether. Bei 22,3° ist seine Dichtigkeit 1,926, und bei 64,8° kocht er. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 5,475 und berechnet 5,409. Er ist nicht entzündlich, gibt aber purpurne Dämpfe, wenn man ihn tropfenweise auf glühende Kohle gießt.

Treibt man seinen Dampf durch eine Porzellanröhre, so setzt er Kohle ab und giebt eine schmierige jodhaltige Masse, die sich in dem kalten Theil der Röhre und im Rezipienten kondensirt. Dieses Produkt schmilzt unter 100° und hat Aehnlichkeit mit dem weißen Wachs. Es ist nicht entzündlich, und löst sich weder im Wasser noch in den Säuren oder den Alkalien auf. Es riecht nach Aether und auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet es reichliche Joddämpfe und verflüchtigt sich schwierig.

In der Luft wird der Jodwasserstoffäther roth, färbt sich aber nicht braun. Die Alkalien entfärben ihn sogleich, und selbst das Quecksilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt ist. Im Wasser ist er wenig löslich, im Alkohol aber löst er sich sehr leicht auf. Das Kalium erhält sich darin unverändert. Die Alkalien, die Salpetersäure und das Chlor greifen ihn schwach an und zersetzen ihn nur äußerst langsam; dagegen zersetzt ihn die konzentrirte Schwefelsäure sehr rasch. Wahrscheinlich ist er auf folgende Weise zusammengesetzt.

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder	15,70
10 At. Wasserstoff	62,50		3,20
2 At. Jod	1579,50		81,10
1 At. Jodwasserstoffäther	1948,10		100,00
1 At. Doppelkohlenwasserstoff . .	356,10		18,28
1 At. Jodwasserstoffsäure	1592,00		81,72
1 At. Jodwasserstoffäther	1948,10		100,00

wirkung des wasserfreien Ammoniak auf den Auraläther steht. Hier aber wirkt das Ammoniak ganz gleich, sey es wasserfrei oder in Auflösung, während es bei dem Auraläther in beiden Fällen ganz verschiedene Produkte giebt.

Um das Urethan darzustellen, muß man das aus der einseitigen Reaction beider Körper hervorgegangene Product im luftleeren Raum bis zur Trockne abdampfen. Man legt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und destillirt in einem erhitzten Oelbad. Die neue Substanz geht als farbloses Liquidum über, das zu einer blättrigen (mutterglänzenden) Masse erstarrt, welche dem Wallrath ähnlich ist. Trübt die wässrige Auflösung dieser Substanz Silbersalze noch, so wird zu einer neuen Destillation gestritten, wobei die Temperatur nicht hoch seyn darf, und erhält man ein reines Product. In der Retorte bleibt Ammoniaksalz zurück.

Das Urethan ist eine weiße Substanz, welche noch unter 100° schmilzt, und unverändert bei ungefähr 180° überdestillirt, wenn sie wasserfrei ist. Enthält sie Wasser, so scheidet sich ein Theil und liefert viel Ammoniak. Sie ist sowohl im kalten als heißen Wasser leicht löslich, trübt die Silbersalze nicht und reagirt ganz neutral. Im Alkohol und im wasserfreien löst sie sich sehr leicht auf.

Die Neigung dieser Substanz zu krystallisiren, ist so groß, daß einige Tropfen Auflösung der freiwilligen Verkrystallung überlassen, stets große dünne Krystalle bilden, welche vollkommen durchsichtig sind. Das Urethan besteht aus:

C ¹	329,56	oder	40,8
Az	88,50		15,7
H ¹	43,75		7,7
O ²	200,00		35,8
	661,81		100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuche gefunden und ist 3,14. Die Rechnung giebt:

C ¹²	5,059
Az ²	1,953
H ¹⁴	0,963
O ⁴	4,410
	12,385

3239. Der Graf de Lauraguais stellte diesen Aether 1759 zuerst dar, als er durch Destillation eines Gemenges von Essigsäure und Alkohol einen Aether von eigenthümlicher Beschaffenheit erhielt.

Man hat viele Vorschriften zur Bereitung des Essigäthers, aber alle bekannten Verfahrensarten lassen sich auf 2 Hauptmethoden reduciren, die wir nun nacheinander beschreiben wollen.

Das älteste bekannte Verfahren ist auch das einfachste. Es besteht darin, daß man ein Gemenge von gleichen Gewichtstheilen concentrirter Essigsäure und reinem Alkohol stillirt. Wenn zwei Drittel des Productes in den Rezipienten übergegangen sind, so giebt man sie wieder in die Retorte zurück und destillirt aufs Neue, dann rectificirt man noch einmal und fährt damit so lange fort, bis die Destillation zwölf bis fünfzehn Mal wiederholt worden. Man stellt sonach eine gewisse Menge Essigäther gemengt mit der Essigsäure und Alkohol, welche beide aber, wie ich schon angegeben werde, vollständig weggeschafft werden können. Dieses Verfahren wird selten angewendet, denn es ist schwierig, mühsam und kostspielig, allein man erhält dadurch einen sehr reinen Aether, der keine Spur von Schwefeläther enthält.

Gewöhnlich wendet man das folgende Verfahren an, welches von Scheele angedeutet und von Lhenard aufgestellt vorgeschlagen wurde.

Man nimmt 100 Th. rectificirten Alkohol, 63 Th. concentrirte Essigsäure und 17 Th. käufliche Schwefelsäure. Das Gemenge wird wie gewöhnlich vorsichtig bereitet, dann in eine Retorte gegossen, welche man mit Vorstoß und einer regulirten Vorlage versieht, die sorgfältig kühl gehalten wird. Man erhitzt nun die Retorte mit einigen glühenden Kohlen, bringt dadurch die Flüssigkeit bald zum Kochen; sobald ungefähr 125 Theile übergegangen sind, unterbricht man die Destillation. Das erhaltene Product ist dann beinahe rein.

Man kann auch folgende Mischung nehmen, nämlich 1 Th. Schwefelsäure, 4 Th. Essigsäure und 6 Th. Alkohol.

Die Dampfdichte des Essigsäure-
 Die Rechnung ist die folgende:
 4 Boh. Sauerstoff 4.410

$$\frac{4.410}{12.260}$$

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man
 wieder ganz mit der durch das Experiment erhaltene
 übereinstimmt.

Der Essigäther wird unter mancherlei Umständen
 erzeugt. So hat man denselben z. B. in den Destillationen
 des Weinessigs und in denen der Gährung gefun-
 den. Er unter diesen Umständen vorhanden ist, läßt sich
 erklären, weil nach Boullay der Essigäther sich
 schon durch den bloßen Kontakt des Alkohols
 Essigsäure bildet. So oft man auf irgend eine Weise
 Alkohol in Essigsäure verwandelt oder vielmehr jedesmal,
 Alkohol sich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers
 befindet, nimmt man auch die Bildung einer gewissen
 Essigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers
 sich unter dem Namen Chloralkoholöl beschrieben haben
 Alkohol zu einem gewissen Zeitpunkt eine große Menge
 Äther, der sich leicht von den übrigen Produkten
 läßt. Nach Löwig entsteht derselbe auch, wenn Brod-
 Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholische Auflösungen
 an offener Luft und bei verschiedenen oxydirenden Stoffen
 wahr, hat man seine Gegenwart sehr oft nachgewiesen.
 hat Planché gezeigt, daß er sich in der Flüssigkeit
 welche aus salpetersaurem Kali, Campher und Alkohol
 mengesetzt ist.

Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Auf-
 von essigsaurigem Kali, so erzeugt sich doppeltkohlent-
 Kali und Essigäther nach Pelouze, dem wir sehr
 saute Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkung
 Säuren und Salze unter dem Einflusse verschiedener
 Lösungsmittel verbanen. In dem erwähnten Falle zer-
 fällt

Kohlensäure das essigsaure Kali, das im Alkohol auflöslich ist, weil sich doppeltkohlensaures Kali bilden kann, das von diesem Auflösungsmittel nicht aufgenommen wird. In dem Momente des Entstehens verwandelt hier die Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur den Alkohol in Aether, wodurch die Reaction ein besonderes Interesse darbietet.

Endlich bildet sich auch Essigäther, wenn man die Flüssigkeit der holländischen Chemiker der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und des Sonnenlichts aussetzt. Dabei erzeugt sich zugleich auch Salzsäure.

Acetal. (Acétal).

Liebig, Ann. der Pharmac. XIV, 155. u. Poggend. Ann. XXXVI, 298.

3241. Als Doebereiner die Wirkung des Platinschwarzes auf Alkohol unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft studirte, entdeckte er eine neue Substanz, welche Liebig analysirte. Der letztere Chemiker betrachtet diese als einen dreifach basischen Essigäther, wonach sie offenbar dem Essigäther zur Seite zu stellen wäre. Da ich nicht selbst diese Reaction studirt habe, so führe ich hier die Resultate mit einigem Misstrauen auf, denn man schenkte bei dieser Untersuchung den wichtigen Folgerungen, zu welchen die Zusammensetzung des Acetals zu führen schien, nicht die nöthige Aufmerksamkeit.

Das Acetal ist farblos und leicht flüchtig wie Aether. Es riecht fast wie Salpeteräther. Sein spez. Gewicht ist 0,842 bei 21° C. Es kocht bei 75°, wenn das Barometer auf 0,750 Meter steht. Mit Alkohol und Aether mischt es sich. Das Wasser löst ein Sechstel seines Volums davon auf. Es ist leicht entzündlich und brennt mit hellglänzender Flamme. Durch Zusatz von Alkalien oder noch besser durch Schwefelsäure verwandelt es sich in ein gelbes Harz. Das Platinschwarz verwandelt es unter Mitwirkung der Luft in Essigsäure.

Man erhält das Acetal, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Alkoholdampf mittelst Platinschwarz oxydirt. Zu dem Endzweck bringt man auf eine Untertasse, die Alko-

hol von 60 — 80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gestelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rectifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kaliauflösung zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbiert den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	11,3
Sauerstoff	29,0
	<hr/> 100 0

Dies giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^3$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32} H^{36} O^3$, aus der man wiederum die Formel $C^8 H^6 O^3 + C^{24} H^{24} + H^6 O^3$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Alkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel übere-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganoxyd, der Chromsäure etc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Ether benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und $1\frac{1}{2}$ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Wasser kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gefäß, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Unterlage, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinne und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rectifiziren über Chlorkalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kalilauge zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbiert den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorkalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	11,3
Sauerstoff	29,0
	<hr/> 100,0

Dies giebt die Formel $C^{10}H^{10}O^3$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{30}H^{30}O^6$, aus der man wiederum die Formel $C^3H^3O^3 + C^{24}H^{24} + H^3O^3$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Alkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel über

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganoxyd, der Chromsäure etc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Ether benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Wasser kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu kochen anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein öartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

86 At. Kohlenstoff	1377,4	oder	72,40
20 At. Wasserstoff	125,0		6,57
4 At. Sauerstoff	400,0		21,03
	1902,4		100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{86}H^{20}O^4$, C^8H^2 , H^2O .

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{86}H^{16}O^2Ch^2$ (Chlorbenzoyl) + $C^2H^6H^2O^2$ (Alkohol) = $C^{88}H^{18}O^2$, C^6H^2 , H^2O (Benzoeäther), + Ch^2H^2 (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Ether succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel. Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. concentrirter Salzsäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verbünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Deltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Decantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

sauer und enthält eine gewisse Menge Wasser und Alkohol aufgelöst. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, und dann in einem kurzhalsigen Kolben so lange kocht, bis sein Siedepunkt konstant geworden ist. Hierauf destillirt man ihn über ganz trocknes Kalkot.

Der erhaltene Aether ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und destillirt ohne Rückstand über. Sein spez. Gewicht ist 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, so wird er in Bernsteinsäure, die sich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zersetzt.

Er besteht aus

C ¹⁶	612,1	55,66
H ¹⁴	87,5	7,95
O ⁴	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Diese Formel läßt sich leicht verwandeln in



Der Bernsteinäther wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts durch Chlor zersetzt, und es bilden sich dann Krystalle, die noch nicht untersucht worden sind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Ether citrique.

Thenard, Mem d'arcueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther ist noch sehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzersehten Zustand sich nicht verflüchtigen, bildet er nur sehr schwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronensäure, Alkohol und Schwefelsäure so lange erhitzte, bis sich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Wasser behandelt ein

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge sichtlich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu kochen anfängt und viele Dämpfe von Salzsäure entwickeln. Gießt man nach beendeter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein öartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At. Kohlenstoff	1377,4	oder 72,40
20 At. Wasserstoff	125,0	6,57
4 At. Sauerstoff	400,0	21,03
	1902,4	100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{36}H^{20}O^4$, C^6H^8 , H^2O .

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{10}H^{10}O^2Cl^2$ (Chlorbenzoyl) + $C^6H^8H^2O^2$ (Alkohol) = $C^{16}H^{18}O^4$, C^6H^8 , H^2O (Benzoeäther), + Cl^2H^2 (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Ether succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. concentrirter Salzsäure und rektificirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Deltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Decantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

sauer und enthält eine gewisse Menge Wasser und Alkohol aufgelöst. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, und dann in einem kurzhalsigen Kolben so lange kocht, bis sein Siedepunkt konstant geworden ist. Hierauf destillirt man ihn über ganz trocknes Kalkot.

Der erhaltene Aether ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und destillirt ohne Rückstand über. Sein spez. Gewicht ist 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, so wird er in Bernsteinsäure, die sich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zersetzt.

Er besteht aus

C ¹⁶	612,1	55,66
H ¹⁴	87,5	7,95
O ⁴	400,0	36,39
	<hr/> 1099,6	<hr/> 100,00

Diese Formel läßt sich leicht verwandeln in



Der Bernsteinäther wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts durch Chlor zersetzt, und es bilden sich dann Krystalle, die noch nicht untersucht worden sind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Ether citrique.

Thenard, Mem d'arcueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther ist noch sehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzersetzten Zustand sich nicht verflüchtigen, bildet er nur sehr schwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronensäure, Alkohol und Schwefelsäure so lange erhitzte, bis sich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Wasser behandelt ein

510 Doppelkohlenwasserstoff und Sauerstoffsäuren.

salze betrachten soll. Ich huldige der ersten Ansicht; die Letzte ist nicht haltbar.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Körper im concentrirtesten Zustand vier Volume Doppelkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser enthalten; noch aber sind sie nicht analysirt. In denjenigen Salzen, welche am wenigsten Wasser enthalten, findet sich das Wasser wieder in diesem Verhältnis mit dem Doppelkohlenwasserstoff verbunden. Diese Säuren sind im Wasser löslich, das sie nach und nach oder auch unter Mitwirkung der Wärme mehr oder minder leicht zersetzt. Es bemächtigt sich der ursprünglichen Säure und erzeugt wieder Alkohol, indem es sich mit dem Doppelkohlenwasserstoff verbindet.

Die hier in Betracht kommenden Säuren besitzen mehrere Eigenschaften, welche denen der organischen Säuren ähnlich sind, und wahrscheinlich wird man einst mehrere der letztern von einander trennen müssen, um sie in diese Klasse zu stellen.

3216. Aether. Es ist schwierig neutrale Salze zu bilden; und doch gibt es deren mehr als saure Salze. Im Allgemeinen enthalten sie auf jedes Atom Säure, vier Volume Doppelkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser.

Diese Neutralsalze, welche zusammengesetzte Aether heißen, sind alle flüchtig, ohne sich zu zersetzen. Jedes Atom entspricht vier Volumen Dampf, zuweilen aber auch zwei Volumen.

Gewöhnlich ist die Säure, welche diese Aetherarten bildet, vollkommen masquirt, so daß die charakteristische Reaction ihrer gewöhnlichen Salze, in diesen Verbindungen sich nicht zeigt.

Sie sind im Alkohol und Schwefeläther auflöslich und lösen sich auch wechselseitig auf; dagegen aber sind sie im Wasser wenig oder gar nicht auflöslich. Diese Flüssigkeit zersetzt sie schwierig, allein doch fast immer auf eine merkliche Weise. Sie bemächtigt sich ihrer Säure und verbindet sich mit ihrer Basis, um wieder Alkohol zu erzeugen. Die Wärme begünstigt diese Reaction.

Diese Substanz ist braun, schmeckt bitter, ist geruchlos, nicht sauer und im Wasser und Alkohol sehr auflöslich. Chlorcalcium fällt sie nicht, wohl aber das Chlorbarium. Calcinirt man sie, so entwickeln sich daraus dicke Dämpfe, welche stark nach Knoblauch riechen; zuletzt bleibt ein kohlig-ger, nicht alkalischer Rückstand, der viel schwefelsaures Kali enthält. Destillirt man die Flüssigkeit mit Kali, so erhält man Alkohol und weinsteinsaures Kali.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz ergibt sich, daß sie nicht als Weinsteinäther betrachtet werden kann, wenigstens nicht als reiner Weinsteinäther. Diese Substanz scheint derjenigen ähnlich zu seyn, welche Mitscherlich neuerlich erhielt, als er Schwefelsäure und Benzoesäure vereinigte. Es ist wohl möglich, daß das von Thenard erhaltene Salz eigentlich nur ein Doppelsulphat von Weinsteinsäure und Kali war. Eine genaue Analyse davon wäre jedenfalls sehr wünschenswerth.

Früher schon beobachtete Trommsdorff die bemerkenswerthe Thatsache, daß, wenn man Weinsteinsäure in absoluten Alkohol auflöst, man durch Konzentration eine flebrige Flüssigkeit erhält, allein die Weinsteinsäure krystallisirt nicht. Sättigt man dieses Produkt durch Kreide, so setzt sich weinsteinsaurer Kalk ab, und in der Auflösung bleibt ein Salz, das Kalk, Weinsteinsäure und Alkohol enthält.

Es ist wahrscheinlich, daß Trommsdorff auf diese Weise ein wahres Tartrevinat von Kalk bereitet hat, und daß eine ganz genaue Untersuchung dieses Salzes oder der gleichzeitig sich bildenden Produkte nicht allein Weinsteinäther, sondern auch andere interessante Verbindungen liefern dürfte.

Jedenfalls verdient in dieser Beziehung alles was das Verhalten des Alkohols zu der Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Zitronensäure, Chinasäure, Milchsäure und andern nicht flüchtigen Säuren betrifft, näher untersucht zu werden.

Wirkung des Chlorplatin auf Alkohol.

3246. Der Weingeist übt auf das Chlorplatin, so wie auf das Chloriridium eine äußerst merkwürdige Wirkung, die von Zeise zuerst beobachtet worden ist.

Bringt man concentrirten Alkohol mit Chlorplatin zusammen, so löst sich dieses Salz auf. Dampft man die Auflösung ab, so entbindet sich unter andern Produkten Salzsäure und im Rückstande findet man ein Salz, welches einen Theil der Bestandtheile des Alkohols in Verbindung zurückhält. Dieses Salz dient zur Bereitung der sogenannten Aethersalze von Zeise. Giebt man zu diesem Rückstand Salmiak, so erhält man anfangs einen Niederschlag, bestehend aus einer Verbindung von Salmiak mit einem Antheil von Chlorplatin, welches der Einwirkung des Alkohols sich entzogen hat. Giebt man einen Ueberschuß von Salmiak hinzu, so bildet dieser mit dem ätherhaltigen Chlorplatin ein Doppelsalz, welches man krystallisiren lassen kann.

Man nimmt diese Krystalle aus der Mutterlauge, löst sie im Wasser auf und giebt zu der neuen Auflösung neutrales Platinchlorür. Es entsteht nun sogleich ein Niederschlag von Chlorplatin-Ammoniak, welches allen Salmiaküberschuß, der sich in der Flüssigkeit befindet, mit niederreißt.

Man filtrirt die Flüssigkeit, welche nur die Doppelverbindung von Chlorplatin, Salmiak und ölbildendem Gas oder ölbildendem Gas und Wasser enthält; denn noch ist man über die Zusammensetzung dieses Körpers nicht einig.

Man dampft diese Auflösung im luftleeren Raum über einer Schale mit Schwefelsäure ab, die man gegen das Ende der Operation durch eine andere Schale mit Alkali ersetzt. Der zur Trockne abgedunstete Rückstand zeigt sich als hellgelbe gummiähnliche Masse ohne krystallinisches Aussehen, die dem Lichte ausgesetzt, anfänglich grünlich und zuletzt schwarz wird.

Unterwirft man diesen Körper der trocknen Destillation, so erhält man Salzsäure, Doppeltkohlwasserstoff und metallisches Platin, welches mit Kohle gemengt ist. Er ist im Wasser löslich, ohne zerfließlich zu seyn; auch im Alkohol ist er auflöslich und seine Auflösungen sind gelb gefärbt.

Er verbindet sich mit andern Chloriden und giebt krystallinische Doppelsalze. Zeise hat nur die Verbindungen untersucht, welche durch Salmiak, Chlorkalium und Chlorna-

trium gebildet werden. Daß mit dem letzten Körper erzeugte Salz krystallisirt nur sehr schwierig, während die beiden andern Salze dagegen sehr leicht krystallisiren.

Läßt man eine Aether-Chlorplatinauflösung ruhig stehen, so trübt sie sich allmählig und ein brauner Niederschlag bildet sich. Auch durch Kochen zerfällt dieses Salz.

Digerirt man es mit Magnesiahydrat, so bemächtigt sich diese Basis nach Zeise des in der Verbindung enthaltenen Chlors und Platinorydul fällt nieder, das noch den im Salze vorhandenen Kohlenwasserstoff zurückhält. Schafft man den Magnesiaüberschuß mittelst Salpetersäure weg, so kann man die neue Verbindung mit Wasser waschen und im luftleeren Raum trocknen. Das Wasser zerlegt sie nicht. Man kann diese merkwürdige Verbindung auch mit Aetkali fällen, dann aber ist sie mit etwas Platin gemengt. Diese Verbindung von Platinoryd mit einer Aethersubstanz detonirt gewaltsam, wenn sie gelinde erhitzt wird. Ebenso verhält sich das schwarze Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn man das ätherhaltige Chlorid mit metallischem Kupfer zusammenbringt.

Behandelt man die Auflösung dieses Chlorids mit Ammoniak, so fällt ein hellgelbes Pulver, das sich dem Lichte ausgesetzt schwärzt; im Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Zeise betrachtet diese Verbindung als ein Unterchlorid von Platinammoniak. Mischt man das ätherhaltige Chlorid mit Cyanquecksilber, so bildet sich auch ein ätherhaltiges Cyanid. Dieses Salz ist weiß, und im frischgefällten Zustand ziemlich voluminös. Am Lichte schwärzt es sich.

Alle diese Eigenschaften sind sehr merkwürdig; diese neuen Substanzen bieten deshalb ein ganz besonderes Interesse dar und zu bedauern ist es nur, daß sie so schwierig rein darzustellen sind; man ist daher auch über ihre Zusammensetzung noch sehr in Ungewißheit. Es lassen sich hierüber dreierlei Ansichten aufstellen, wie wir z. B. am ätherhaltigen Platinsalz zeigen wollen. Man kann in demselben Doppeltkohlenwasserstoff, Aether oder Alkohol annehmen. Im ersten Fall würde es enthalten:

12 Mt. Platin	53.1
4 Mt. Chlor	19.1
1 Mt. Kalium	9.5
2 Mt. Chlor	10.6
3 Mt. Kohlenstoff	6.6
3 Mt. Wasserstoff	1.1
	<hr/> 100.0

Im zweiten Fall enthielte er:

2 Mt. Platin	51.9
4 Mt. Chlor	18.6
1 Mt. Chlorkalium	19.6
8 Mt. Kohlenstoff	6.4
10 Mt. Wasserstoff	1.3
1 Mt. Sauerstoff	2.2
	<hr/> 100.0

Im dritten Fall wäre er zusammengesetzt aus:

3 Mt. Platin	50.7
4 Mt. Chlor	18.2
1 Mt. Chlorkalium	19.4
3 Mt. Kohlenstoff	6.3
12 Mt. Wasserstoff	1.5
2 Mt. Sauerstoff	4.3
	<hr/> 100.0

Die Analyse von Zeise läßt durchaus unentschieden, welche von diesen drei Formeln den Vorzug verdient, weshalb man neue Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellen muß. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Platin	Chlorkalium	Kohlenstoff	Wasserstoff
51.3	20.3	7.1	1.5
51.2	19.7	6.9	1.6
50.4	"	6.8	1.3
50.2	"	6.5	1.0
52.5	"	5.7	1.4
"	"	"	1.0

Wenn es sich darum handelt, unter diesen drei Formeln zu wählen, die untereinander weniger differiren als die Analysen, so ist durchaus unnütz aus diesen Zahlen, die in Folge der angewendeten unreinen Stoffe oder wegen der unvollkommenen analytischen Methoden so sehr voneinander

schieden sind, ein Mittel zu nehmen. Die Natur der frag-
en ätherhaltigen Salze scheint mir, also bis jetzt ganz
bekannt zu seyn und kann nur durch neue Analysen ge-
nauer ermittelt werden.

3247 — 3249. Indem ich dieses lange Kapitel schließe,
te ich es für geeignet, die Hauptpunkte hier zusammen-
stellen, welche meines Erachtens von den Chemikern bald
weiter untersucht werden sollten.

1. Die Einwirkung des Kaliums auf Alkohol, Schwefel-
äther und die durch die Wasserstoffsäuren gebildeten Aether.

2. Die Wirkung des Kali's, so wie der Alkalien über-
haupt auf den Alkohol und Schwefeläther.

3. Die Untersuchung der durch die Wasserstoffsäuren
gebildeten Verbindungen, welche der Schwefelweinsäure und
den Schwefelweinsäuren Salzen entsprechen.

4. Eine ähnliche Untersuchung in Betreff der Salpetersäure,
Arseniksäure und überhaupt der starken Mineralsäuren,
welche entweder Aether bilden oder nicht bilden können.

5. Dieselbe Frage in Betreff der organischen Säuren.

6. Versuche zur Darstellung des Kohlenäthers (Kohlensäureäthers), um ihn mit dem eigentlichen Zucker vergleichen zu können. *)

*) Der Kohlenensäureäther ist jüngst wirklich von Dr. Ettling dargestellt worden.

Läßt man nach seinen Versuchen Kalium oder Natrium auf wasserfreien Oxaläther einwirken, so erhält man eine rothe harzähnliche, im Alkohol, Aether und Wasser unlösliche Masse und neben dieser eine ätherische, sehr wenig flüchtige Flüssigkeit, den Kohlenensäureäther. Zugleich entwickelt sich Kohlenoxydgas, welchem Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Der Aether scheidet sich ab, wenn man die syrupartige Masse, welche durch die Einwirkung des Kaliums auf den Oxaläther entsteht, mit Wasser vermischt. Im gereinigten Zustande ist er farblos, leichtflüchtig, siedet bei 125—126° C., besitzt bei 290° C. ein spez. Gew. von 0.975, brennt schwierig mit blauer Flamme, schmeckt brennend, gewürzhaft und erfrischend, dem Oxaläther entfernt ähnlich. Mit einer weingeistigen Kali-

7. Wiederholte Untersuchung des schweren Weinsäls und des leichten Weinsäls, so wie der Krystalle, welche Letzteres liefert.

8. Nähere Prüfung der Reaction des Ammoniums auf das schwere Weinsäls.

auflösung erwärmt, trübt sich das Gemisch und es setzt sich ein weißer voluminöser Niederschlag ab, welcher bei Zusatz von Wasser sich zu öligem Tropfen vereinigt. Setzt man dann eine Säure zu, so entsteht ein starkes Aufbrausen von Kohlensäure. In der neutralisirten Flüssigkeit ist weder Kieselensäure noch Ammoniumsäure zu entdecken.

Die Analyse gab $C^{10}H^{10}O^3 = 1$ At. Aether (C^2H^2O) + 1 At. Kohlensäure (C^2O^2).

Das spez. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode bestimmt, fand sich zu 4.243. Das spezif. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, mußte 4.104 seyn, was nahe genug mit den gefundenen Resultate übereinstimmt. —

Am Schluß dieses Kapitels mögen noch einige andere Thatsachen erwähnt werden, die sich als Resultate der neueren Forschungen im Gebiete der organischen Chemie ergeben haben, und welche die Uebersetzer nicht unerwähnt lassen durften, weil jetzt Alles, was auf diesen Theil der Chemie Beziehung hat, von höchstem Interesse ist.

Aetherisches Del des Weins.

Liebig und Pelouze waren so glücklich, das schon seit längerer Zeit im Wein vermutheten, (s. J. E. Leuchs Handb. für Fabrikanten u. VI, 272.) und demselben den eigenthümlichen Geruch ertheilenden Prinzip zu entdecken und gesondert darzustellen. Es ist dieser Stoff ein aetherisches Del, ganz ähnlich den übrigen ätherischen Oelen; sein Geruch ist, je nach seiner Dichtigkeit genau der eines alten Weins; seinen chemischen Eigenschaften nach gehört er jedoch nicht zu der Klasse der ätherischen Oele. In Bezug auf seine Zusammensetzung wirft dieses Produkt ein neues Licht auf die organische Chemie, denn es ist das erste wohl erwiesene Beispiel von der Existenz eines wirklichen Aethers, der beim Gährungsprozeß und ohne Beihülfe des Ethe-

9. Versuche zur Darstellung des schwefelichen Aethers (her sulfureux) des eigentlichen Salpeteräthers (éther nitrique) und des Hydrofluoräthers etc.

10. Erzeugung der Verbindungen des Schwefels und Phosphors, welche dem Del der holländischen Chemis entsprechen würden.

miters gebildet wird. Dieser Aether besteht aus 1 At. Schwefeläther und einem Atom einer neuen Säure, welche die Entdecker Denanthsäure nennen, und die aus $C^{22}H^{16}O^2$ zusammengesetzt ist. Die Säure hat das Ansehen eines fetten Oels und krystallisirt bei 3° , sie enthält im freien Zustand 1 At. Wasser, das sie aber bei der Destillation verliert. Bringt man sie mit Schwefeläther zusammen, so kann man das ätherische Del leicht wieder daraus darstellen. — Erdmann und Schw. Seidel J. IX, 171.

Stättigung der schon früher vermutheten Analogie der Fette und der Aether.

Liebig und Pelouze bereiteten aufs sorgfältigste vollkommen reines Stearin, um es der Analyse zu unterwerfen.

Die Zusammensetzung desselben bestätigte die früher schon von Chevreul über die Analogie der Fette mit den Aethern ausgesprochene Ansicht. Das Stearin ist der Glycerinschwefelsäure analog; es enthält 1 At. wasserfreies Stearinsäures Glycerin, und 1 At. wasserhaltige Stearinsäure, d. h. sie hat die Zusammensetzung der Weinsäure. (Erdmann und Schweigg. Seidel J. IX, 173.

Schleimäther.

Malagutti hat einen Schleimäther aus Kohlensäure und Alkohol und ein schleimsäures Monohydrat des Methylens mittelst derselben Säure und Holzgeist dargestellt. A. a. D. S. 174.

A. u. E.

Boben sinkt. Dieses Del ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsäuren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

5221. Schwefelweinsäures Eisen. (Sulfonate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird milchig durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresciren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsäures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher würde verschwinden würde.

Schwefelweinsäures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersezt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so sezt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterwerfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Boullay in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

ch Chlor ersetzt ist. Es existiren zwei andere ähnliche Verbindungen: das Bromoform und Jodoform. Man findet sicherlich auch das Sulphoform, das Phosphoform und mehrere ähnliche Produkte noch auffinden. Die drei schon benannten Körper, welche zu dieser Gruppe gehören, schmecken bitter und verwandeln sich unter dem Einflusse der hydratischen Alkalien in ameisensaure Salze und Chloride, Bromide oder Jodide.

Chloroform. (Chloroforme).

Soubeiran, Ann. de Ch. et Ph. XVIII, 131. — Liebig, 1819. Ann. XXII, 444. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. 1819. XXIV, 252.

3251. In der neuesten Zeit haben Soubeiran und Liebig fast zu gleicher Zeit eine sehr merkwürdige ätherartige Verbindung entdeckt, welche sich leicht erzeugt, wenn man Alkohol mit im Wasser aufgelösten Chlorkalk destillirt.

Das Chloroform ist eine sehr dichte, klare und helle Flüssigkeit. Sein Geruch und seine übrigen Eigenschaften erinnern an das Del der holländischen Chemiker, allein es ist schwerer und sein Siedepunkt minder hoch. Bei 18° C wiegt 1,480; und bei 60,8° kocht es. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist gleich 4,2.

Das Chloroform ist nicht entzündlich, hält man aber in eine Alkoholflamme ein damit befeuchtetes Glasstäbchen, so wird die Flamme gelb und rauchig. Das Del des ölbildenden Gases entzündet sich dagegen unter gleichen Umständen leicht und brennt mit großer leuchtender Flamme, deren unterer Rand stets grün gefärbt ist.

Läßt man Chloroformdämpfe über rothglühendes Eisen oder Kupfer streichen, so zerfällt es sich ganz. Nach Liebig hält man dabei ein Chlormetall mit Kohle bedeckt, aber kein entzündliches Gas, was sich aber schwer erklären läßt. Leitet man die Dämpfe dieses Körpers durch eine dunkelrothglühende Glasröhre, so erhält man eine sehr kleine Menge Gas, von dem ein Theil durch Wasser absorbirt wird, der andere aber sich entzündet und mit grüner Flamme brennt. Die innere Fläche der Röhre wird schwarz und bedeckt sich mit vielen weißen fadenähnlichen Krystallen, welche dem Ge-

ruhe nach dem festen Chlorkohlenstoff Faraday's sehr ähnlich.

Es wird durch Kalk in der Rothglühhitze zerlegt, erhält dabei aber keine Spur eines brennbaren Gases. Höheren Hitzegrade erhält man Kohlenoxydgas, dessen Bildung sich aus der Reaction des Kohlenabfuges auf den ersten kohlensauren Kalk erklärt.

Das Chloroform wird durch Kalium nicht zerlegt. Man kann es über dieses Metall destilliren, ohne daß es geringste Veränderung erleidet. Indessen bemerkt man, daß Kalium sich anfangs bei der Operation mit einigen Wasserstoffblasen bedeckt, welche sich zu vermehren scheinen, wenn man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Wird das Kalium in Chloroform erhitzt, so entzündet es sich mit Explosion. Es bildet sich Chlorkalium und Kohle, die sich absetzt.

Durch die hydratischen oder aufgelösten Alkalien wird es nicht leicht zerlegt; weiter unten werden wir sehen, daß es sich mit Hilfe dieser Körper bei der Zersetzung Chloraldehyd bildet. Allein bei lange fortgesetztem Kochen wandelt sich das Chloroform endlich in Chlormetall in ameisensaures Salz, indem das Wasser oder die Base setzt wird.

Der Alkohol und Aether lösen es leicht auf, das Silber aber fällt es aus seinen Auflösungen. Es löst Phosphor, Schwefel und Jod auf, welche Körper aber durchaus nicht zerlegend darauf einwirken.

Man erhält diese neue Verbindung, indem man eine Menge von Chloral, eine Substanz die weiter unten beschrieben werden wird, mit Kalkmilch, Kali oder Barytwasser destillirt. Man sammelt dann in der Vorlage ein sehr schweres, flüchtiges und durchsichtiges Liquidum, welches man wiederholt reinem Wasser schüttelt und dann, nachdem man das Wasser mit einer Pipette wieder weggenommen hat, zu dem Reste das sechs bis achtfache Volumen concentrirte Schwefelsäure giebt. Man schüttelt dann wieder stark damit, läßt die Flüssigkeit ruhig stehen und decantirt das auf der Oberfläche schwimmende Chloroform. Hierauf destillirt man es im

ferbad mit Baryt aus einem ganz trocknen Apparat und erhält so das reine wasserfreie Chloroform.

Man kann sich diesen Körper leicht und in großer Menge verschaffen, indem man sehr mit Wasser verdünnten Alkohol mit Chlorkalk destillirt. Auf 1 Pfund chlorigsauen Kalk und 3 Pfund Wasser nimmt man 2—3 Unzen Weingeist. Da beim Destilliren die Masse sich stark aufbläht, so muß man eine ziemlich große Retorte nehmen. Man erhält dann gerade so viel Chloroform als man Alkohol angewendet hat.

Dieser Körper läßt sich auch und zwar in noch größerer Menge gewinnen, wenn man das Aceton unter gleichen Umständen mit Chlorkalk behandelt.

Die Analyse liefert für die Zusammensetzung des Chloroforms folgende Formel:

C ⁴	153,04	10,24
H ²	12,50	0,83
Ch ⁶	1327,96	88,93
	<hr/> 1493,50	<hr/> 100,00

Diese Resultate stimmen ganz mit der Dichtigkeit des Chloroformdampfes überein, denn man hat

4 Vol. Kohlenstoff	=	1,6864
2 Vol. Wasserstoff	=	0,1376
6 Vol. Chlor . .	=	14,6300
		<hr/> 16,440
		<hr/> 4 = 4,113

Bromoform. (Bromoforme).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113.

3252. Man erhält mit Brom sehr leicht eine dem Chloroform ähnliche Verbindung, wenn man zuvor bereiteten Bromkalk mit Alkohol oder Aceton behandelt, gerade wie man bei Chlorkalk verfährt. Die Erscheinungen sind dieselben und man erhält auch eine schwere ölige Flüssigkeit. Schüttelt man diese mit Schwefelsäure, so setzt sie sich darauf bei ruhigem Stehen auf dem Boden des Gefäßes ab, da sie schwerer als konzentrirte Schwefelsäure ist. Man zieht sie hierauf mit einer Pipette ab und rektifizirt sie durch

Destillation. Bringt man sie mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, so entläßt sie Wasser oder Alkohol, welche sie gewöhnlich noch gebunden hält. Das geschmolzene Chlorcalcium schwimmt auf derselben, da sie schwerer als dieses ist. Man schüttelt daher von Zeit zu Zeit, um die Berührung mit demselben zu verlängern.

Da das Bromoform minder flüchtig als das Chloroform ist, so läßt es sich leichter durch Kochen mit Kalilauge in Bromkalium und in arseniksaures Kali verwandeln.

Das Chloroform enthält.

C ^a	=	153.04	—	4.93
H ^a	=	12.50	—	0.40
Br ^a	=	2934.90	—	94.67
		3100.44		100.00

Jodoform. (Jodoforme).

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XX, 163. XXII, 172, u. 222. XXVIII, 56. — J. Dumas, ebendas. LVI, 113. u. Ann. der Pharmaz. XVI, 164.

3253. Es giebt noch eine dritte, den beiden vorigen ähnliche Verbindung, welche Serullas schon früher erhalten hatte, indem er Jod auf gleiche Weise, wie oben bei Brom und Chlor erwähnt worden, behandelte.

Das Jodoform ist starr; es krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Blattchen von schwefelgelber Farbe. Es fühlt sich weich an und ist zerreiblich. Sein Geruch ist dem des Safrans ähnlich, Geschmack besitzt es für sich nicht, aber die weingeistige Lösung schmeckt süß. Schon bei geringer Wärme, die noch nicht zur Verkohlung des Papiers hinreicht, zerfällt es sich in Jod, Jodwasserstoffsäure und Kohle. Im Wasser ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht im Alkohol auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird.

Man erhält dieses Produkt, wenn man eine alkoholische Kali- oder Natronauflösung in eine Auflösung von Jod in Alkohol gießt, bis diese ganz entfärbt ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, welches alles Jodkalium und Natrium

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löst man dieses in kochendem Alkohol auf, so krystallisiert es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kalialösung erhitzt, so schmilzt es und scheint während des Kochens sich theilweise zu verflüchtigen. Die Flüssigkeit enthält viel Jodkalium und ameisensaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer krumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trockenem und reinem Stickstoff gefüllt ist, mit etwas Kalium, so schmilzt dieses, erglüht und bewirkt eine gewaltsame Explosion.

Die Resultate der Analyse geben die folgende Formel:

C ⁴	=	153,04	oder	3,12
H ²	=	12,50		0,26
J ⁶	=	4738,50		96,62
		<hr/>		<hr/>
		4904,04		100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. IL, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht und dessen Name so gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Diese Verbindung ist eine klare und farblose Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Ölen, Flecken erzeugt; allein diese Flecken verschwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° ist 1,502. Bei 94° C. siedet es und destilliert unverändert über. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist ungefähr 5,0.

Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geschmack ist ganz indifferent oder etwas fettig. Im wasserfreien Zustand ist es sehr äzend, besonders wenn die Haut den siedendheißen Dämpfen ausgesetzt ist. Im Wasser löst es sich reichlich und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Läßt man einige Tropfen dieses Körpers in Wasser fallen, so fällt er sogleich zu Bo-

Es ist allerdings anzunehmen, daß dieses Del den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^2 , C^2H^2 , H^2O enthält, der aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt ist, welcher sich in Auflösung befindet und zwar in verschiedenem Verhältniß. Dieser Ansicht huldigen wir wenigstens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelsäure	501.16	51.6
8 At. Kohlenstoff	306.08	31.5
10 At. Wasserstoff	62.50	6.8
1 At. Sauerstoff	100.00	10.1
	<hr/> 969.74	<hr/> 100.0

Serullas scheint dem durch Rechnung gefundenen Resultat am nächsten gekommen zu seyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man seine Methode auch noch so gewissenhaft befolgt, so erhält man doch immer nur verschiedene Produkte.

Das schwere Weinöl bietet demnach gemischte Eigenschaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieses Produkt unter Wasser weilen oder kocht man es mit dieser Flüssigkeit, so verwandelt es sich nach und nach in Schwefelweinsäure und wahrscheinlich in Alkohol, indem sich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwasserstoff abscheidet, der leichter als Wasser ist. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, so bildet sich nur Schwefelsäure, Alkohol und leichtes Del, indem alle Schwefelweinsäure zerstört wird.

Erhitzt man das schwere Weinöl mit aufgelösten Alkalien, so verwandelt es sich in ein schwefelweinsaures Salz, wahrscheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl scheidet sich ab.

*) Im Französischen wählte Hr. Damas den Namen Éther sulphatique statt E. sulphurique, um jede Verwechslung mit dem Liptera oder bisher sogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Aether (Ether) zu nennen ist.

bis zum Siedepunkt des Wassers, so zersetzen diese Dryde das Chloral sogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt streichen, so erglühn diese Vasen. Es verbindet sich Kohlenoryd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet sich. Sehr oft ereignet es sich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectificirt, in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit den Rückstand nicht mehr bedeckt, die ganze Masse sich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in diesem glühenden Zustand beharrt. Man erhält dann als Rückstand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Substanz. Bei der Destillation geht ein gefärbtes Del über, welches nichts anderes als Chloral ist.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eisen oder Kupfer hin, so werden diese in Chlormetalle verwandelt. Man findet sie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden porösen Kohle.

Obgleich die alkalischen Vasen im wasserfreien Zustand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zersetzen und zwar erst dann, wenn sie auf seinen Dampf einwirken, so reagieren sie doch bei Mitanzwesenheit der Wassers ganz anders.

Diese alkalischen Vasen zersetzen entweder als Hydrate oder als Auflösungen das Chloral äußerst leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieser Zersetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet sich Chloroform, das sich abscheidet, ein ameisensaures Salz, das sich auflöst, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zersetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpetersäure scheint selbst in der Wärme nicht auf dasselbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen lassen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß es sich verändert. Es färbt sich nur gelb, sobald es mit diesem Gase in Berührung kommt, indem es etwas von demselben absorbirt.

3255. Am sichersten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf absoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorsicht man hierbei an-

hält phosphorweinsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Sie entbindet aus allen kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet mit den Oxyden derselben Salze, von denen die meisten löslich sind.

Die Schwefelsäure und das Barytwasser trüben die wässrige Auflösung derselben nicht.

Diese Säure ist gerade wie die Schwefelweinsäure als ein saures Salz zu betrachten, das aus $C^2 H^2 P^2 O^5$ besteht und eine noch nicht bestimmte Menge Wasser enthält.

Phosphorweinsäure Salze oder Phosphovinate (Phosphorinates.) Die bis jetzt untersuchten phosphorweinsäuren Salze sind sesquibasische Salze. Sie sind ihrem Verhalten nach den schwefelweinsäuren Salzen sehr ähnlich. Die phosphorweinsäuren Alkalien und Erden sind im Wasser fast alle löslich, die meisten übrigen verhalten sich fast ebenso. Durch phosphorweinsäuren Baryt werden daher das Chlormagnesium, das Eisenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wässrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieses Salz schwächere oder stärkere Niederschläge mit den Zinnoxydulsalzen, mit den Quecksilber-, Silber-, Blei- und Kalksalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtschaft also bereitete Phosphovinate lösen sich in verdünnten Säuren auf.

Die auflösblichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesia-Salz erhält man äußerst leicht, indem man die Sulphate dieser Basen durch phosphorweinsäuren Baryt zersetzt.

3228. Phosphorweinsäurer Baryt. Um dieses Salz darzustellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centesimalgraden und 100 Grm. Phosphorsäure von dicker Syrupkonsistenz; dieses Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur desselben auf $60-80^\circ$. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Wassers und neutralisirt nun mit feinpulverisirten kohlensauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüssigkeit, um den Alkoholüberschuß zu verflüchtigen, läßt sie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein sehr schö-

unmittelbar einer gelinden Destillation unterworfen. Sobald das Feuer einzuwirken beginnt, sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure als ein klares und leicht flüssiges Del, welches sich schnell verflüchtigt. Ehe noch die ölige Schicht gänzlich verschwunden ist, unterbricht man die Operation.

Das erhaltene flüchtige Produkt wird mit einem Thermometer in einen Ballon gebracht. Man läßt es darin kochen, bis sein Siedepunkt auf 94—95° gestiegen ist. Anfangs ist er niedriger, aber bald steigt er bis auf diesen Punkt und bleibt unveränderlich feststehen. Die rückständige Flüssigkeit muß mit concentrirter Schwefelsäure noch einmal destillirt und dann aufs Neue gekocht werden.

Endlich bringt man das Produkt in eine Retorte, in die man etwas frisch ausgeglühten gelöschten Kalk thut. Man destillirt hierauf im Wasserbad, welchem etwas Kochsalz zugegeben worden, und erhält so reines oder wenigstens fast reines Chloral.

Bei der Reinigung des Chlorals wendet man die Schwefelsäure zur Abscheidung des Alkohols an, welcher der Einwirkung des Chlors entgangen seyn könnte; sie hält diesen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Schwefeläther. Zugleich bemächtigt sie sich auch des im rohen Chloral enthaltenen Wassers. Durch nachheriges Kochen des, mit Schwefelsäure bereits behandelten, Chlorals scheidet man die Salzsäure oder den Schwefeläther oder selbst den etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Endlich wird durch die Rectifikation über Aeskalk noch die zurückgebliebene Salzsäure weggeschafft, und das Chloralhydrat bleibt, vorausgesetzt, daß die angewandte Temperatur mäßig war, in der Retorte zurück, denn sein Siedepunkt ist höher als der des wasserfreien Chlorals.

Man darf den Kalk nicht im Ueberschuß anwenden, wie wir bereits oben gesehen haben. Sobald nämlich die Substanz beinahe ganz verflüchtigt ist, und der Kalk in Berührung mit dem Chloraldampf kommt, so zeigt sich eine äußerst lebhafteste Reaction. Der Kalk wird glühend und alles Chloral wird zerstört und in ein gelbliches Del verwandelt,

das sich verflüchtigt. Es entsteht Chlorcalcium und eine braune Substanz, welche mit diesem in der Retorte zurückbleibt.

Hat man wasserfreies Chloral, so darf man es nur dem Volum nach mit gleichviel Wasser mischen, um wasserhaltiges Chloral daraus darzustellen. Es löst sich unter Wärmeentwicklung auf, und die im luftleeren Raum oder sogar an offener Luft abgedampfte Flüssigkeit liefert schön krystallisirtes Chloralhydrat.

3256. Die verschiedenen Resultate meiner Analysen geben für das wasserfreie Chloral die Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, welcher die folgenden Zahlenverhältnisse entsprechen:

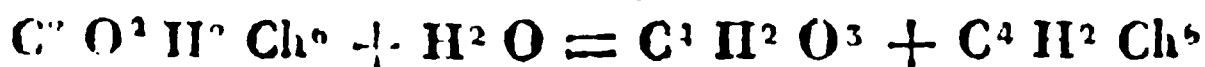
C^8	306,08	16,6
H^2	12,50	0,7
Ch^6	1327,92	71,9
O^2	200,00	10,8
	<hr/>	
	1846,50	100,0

Berechnet man nach dieser Formel das spez. Gewicht des Chloraldampfes, so erhält man die Zahlen:

C^8	3,3744
H^2	0,1376
Ch^6	2,2052
O^2	14,5296
	<hr/>
	20,2468
	<hr/>
	4 = 5,061

Wir haben bereits gesehen, daß das Chloral in Berührung mit einer Base, wie Kali, Natron, Baryt &c. und selbst mit liquidem Ammoniak sich unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers in Chloroform und Ameisensäure verwandelt. Seine Formel erklärt diese Reaction ganz genügend. Das Chloral wird nämlich durch gleiche Volume Chloroform und Kohlenoxyd repräsentirt, und es ist bekannt, daß Ameisensäure sich bilden kann, wenn das Kohlenoxyd sich mit Wasser verbindet.

Die Reaction des Chlorals würde in ähnlichen Fällen sich darstellen lassen durch die Formel



Da aber das Chloroform selbst, wenn eine kochende Kalilösung darauf einwirkt, Chlormetall und ein ameisensaures Salz geben kann, so begreift man wohl, daß ein Antheil dieses Körpers genau auf diese Weise zersetzt werden kann, und zwar um so viel eher, da er im Entstehungsmomente der Einwirkung der Base ausgesetzt ist. Daher rührt auch ein neues Quantum des ameisensauren Salzes und eine gewisse Menge Chlormetall.

3257. Chloralhydrat. Es wurde bereits oben erwähnt, daß das Chloral unter Wärmeentbindung sich auflöst, und daß die Auflösung im luftleeren Raum zu einer dicken krystallinischen Masse erstarrt. Man erhält dasselbe Resultat durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Das Chloral krystallisirt dann regelmäßiger und zeigt rhomboëdraler Formen. Man darf übrigens dieses Produkt nicht zu lange an der Luft ausgesetzt lassen, denn es verflüchtigt sich wie der böhnlische Kampfer.

Die Analysen geben für die Zusammensetzung des Chloralhydrats die sehr einfache Formel $C^3H^2Cl^6O^2 + H^4O^2$, der man jedes Volum Chloral mit einem Volum Wasserdampf verbunden annimmt.

Aus dieser Zusammensetzung ersieht man, daß das Chloralhydrat durch Salzsäure und Kohlenoxyd sich repräsentiren läßt, allein nichts deutet an, daß die Elemente gerade auf diese Weise verbunden sind, sondern es beweist vielmehr das Gegentheil, daß es eine einfache Verbindung aus Chloral und Wasser ist.

Die Dichtigkeit seines Dampfes hat man gleich 2,76 gegeben. Nimmt man nun die Dichtigkeit des wasserhaltigen Chlorals und die des Wasserdampfes von je gleichen Volumina, so findet man:

1 Vol. Chloral	5,061	
1 Vol. Wasserdampf	0,620	
	<hr/>	
	5,681	
	<hr/>	
	2	= 2,840

Es ist demnach das wasserhaltige Chloral aus einem Volum wasserfreiem Chloral und aus einem Volum Wasser-

dampf zusammengesetzt, und zwar ohne daß Verdichtung bei statt findet.

3258. Unlösliches Chloral. So nennt Liebig eigenthümliche Substanz, welche sich bildet, wenn concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur das Chloral einwirken läßt. Man erhält es, wenn eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel reines Chloral dem 5 bis 6fachen Volum kauslicher Schwefelsäure und die wohl verschlossene Flasche vier und zwanzig Stunden ruhig stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das Chloral in eine weiße, trübe, ziemlich feste Substanz verwandelt. Nach einigen Tagen zerrührt man das Ganze mit einem Stab, wobei man die Masse fein zerreiben muß, um das Chloral leichter zu erleichtern. Man giebt hierauf alles auf ein Filter, welches man mit kochendem Wasser auswäscht, so laßt die Flüssigkeit noch sauer durchläuft. Das weiße, auf dem Filter bleibende Pulver wird getrocknet und besitzt dann schwachen eigenthümlichen Aethergeruch.

Dieses Produkt bietet einige besondere Eigenschaften dar. Es ist fast ganz unlöslich im Wasser, selbst in der Hitze desselben; ebenso wenig wird es vom Alkohol und aufgelöst. Mit concentrirter Schwefelsäure verhält es sich wie das Chloral selbst, indem es eine farblose Flüssigkeit bildet, die alle Eigenschaften desselben besitzt. Nach einigen Tagen erhält nach Liebig die Flüssigkeit wieder das Ansehen des bereits erwähnten Körpers, und wird fest und unlöslich. Bei dieser Destillation scheint jedoch ein kleiner Theil sich zu zersetzen, denn die Säure schwärzt sich, und das Destillationsprodukt enthält Salzsäure. Erhitzt man den Körper in einer Retorte im Oelbad bis zu 150 oder so sublimirt er ohne zu schmelzen, allein das verflüchtigte Produkt ist nichts destoweniger liquid und krystallisirt das wasserhaltige Chloral.

Das unlösliche Chloral enthält

Kohlenstoff . . .	17,75
Wasserstoff . . .	1,10
Chlor	67,74
Sauerstoff . . .	13,41
	<hr/> 100,00

Ist der Apparat also aufgestellt, so erhält man die Retorte durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüssigkeit bald zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das Feuer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, so muß man sie gewöhnlich dadurch zu mäßigen suchen, daß man die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser übergießt. Ohne diese Vorsicht ist der Prozeß so stürmisch, daß die Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der sich bildenden Gase nicht widerstehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation ist beendet, wenn das Kochen von selbst aufhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückstand, der etwas mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und der Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander und findet nun in der ersten Flasche eine gelbliche Flüssigkeit, welche aus Alkohol, Wasser, salpetriger und Salpetersäure, und Salpeteräther besteht; die zweite enthält den größten Theil des Aethers, welcher auf dem Salzwasser schwimmt und etwas Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht einer ätherartigen Flüssigkeit. Man scheidet diese verschiedenen Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausgezogenen Trichter, vereinigt sie und destillirt das Ganze bei gelinder Wärme, und sammelt das erste Produkt in einer mit Eis umgebenen Vorlage. Der überdestillirende Aether ist rein, wenn er eine halbe Stunde lang mit Nephelkalkpulver digerirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhnlich noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Salpetersäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit welchem man operirt, desto leichter ist die Operation und desto mehr erhält man verhältnißmäßig Aether; es ist dieß auch aus der Heftigkeit, mit welcher die Reaction statt findet, leicht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 5 Pinten Inhalt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Alkohol v. 40° operirt, so ist es nicht nöthig, die Retorte durch kaltes Wasser zu erkälten, wenn man nur das Feuer auslöscht, sobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

Wasserstoff durch ein gleiches Volum Chlor ersetzt wird, eine Erscheinung, welche ich schon ganz allgemein unter dem Titel der Substitutionstheorie (2957.) betrachtet habe. Ich mußte demgemäß erwarten, daß zehn Volume Wasserstoff, welche dem Alkohol entzogen werden, durch zehn Volume Chlor in demselben wieder ersetzt würden, was aber in der That nicht statt findet.

Die Ursache dieses Unterschieds ist leicht aufzufinden. Der Alkohol kann als eine Verbindung von Wasser und Kohlenwasserstoff angesehen werden, und wenn man nun annimmt, daß das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ganz anders als auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs wirkt, so hat man den Schlüssel zu dieser scheinbaren Anomalie, deren wir hier erwähnten.

Dem Unterschiede gemäß, welchen ich hier mache, ist es leicht begreiflich, daß das Chlor und der Alkohol hier eigentlich als Kohlenwasserstoff, Wasser und Chlor betrachtet werden müssen. Kommen nun diese Körper mit einander in Berührung, so leuchtet von selbst ein, daß das Chlor das Wasser zersetzen und sich des Wasserstoffs bemächtigen wird, um Salzsäure zu bilden, während der Kohlenwasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinden kann, um Wasser zu bilden. Man hat also:



Aber die Formel $\text{C}^8 \text{H}^8 \text{O}^2$ ist keine andere als die des Essigäthers. Es war daher von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob die Erzeugung des Essigäthers unter diesen Umständen wirklich statt finden kann. Man nahm eine Flasche, welche 3 Liter trocknes Chlor enthielt und goß 6 Grammen Alkohol dazu, welches Quantum ungefähr den durch die Formel angedeuteten Verhältnissen entspricht. Die Flasche erhitzte sich stark, das Chlor verschwand in kurzer Zeit, und die in eine Retorte gegessene und mit einem Kreideüberschuß versetzte Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten, sobald die Wärme einzuwirken anfang. Die eine derselben leicht, sehr flüchtig und ätherartig, destillirte im Marienbad vollständig über; sie war vollkommen neutral und besaß alle Eigenschaften des Essigäthers.

Bringt man in den Alkohol nach und nach Kalk in kleinen Portionen, in dem Maße als das Chlor diese wieder ver-

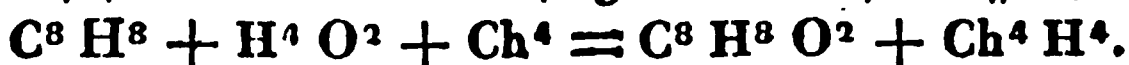
ünden macht, so kann man die Einwirkung nach Belieben stillen. Man erhält so eine größere Menge Essigäther als die vorerwähnte Weise.

Bereitet man endlich das Del, welches sich durch Einwirkung des Chlors auf den Alkohol bildet, und hat es von darauf schwimmenden Flüssigkeit geschieden, so braucht man nur diese durch Kreide zu sättigen und sie im Marienbad zu destilliren, um die Gegenwart von Essigäther zu erkennen. Bereits haben früher schon mehrere Chemiker auf Anwesenheit des Letzteren aufmerksam gemacht.

Es geht hieraus hervor, daß durch die erste Reaction Chlor aus vier Volumen Alkohol sich anfangs zwei Volume Essigäther bilden können; der Alkohol verliert dabei ein Volume Wasserstoff und es bilden sich acht Volume Essigsäure, ohne daß das Chlor sich mit den übrigen Elementen des Alkohols vereinigte.

Von diesem Punkt an, welcher die Grenze bezeichnet, welcher alles Wasser des Alkohols verschwunden ist, ist die Einwirkung des Chlors ganz der oben angeedeuteten Methode unterworfen. Es bleibt nun noch die Verbindung $\text{H}^8 \text{O}^2$, welche, indem sie H^6 verliert, gerade Ch^6 dafür nimmt, und die vier Volume Chloral bildet.

Läßt man also die Reaction in diese zwei Abschnitte theilen, so würde man die folgenden Verhältnisse haben:



Diese Verhältnisse sind von der Art, daß sie ganz genau der Theorie sich ergeben, welche den Alkohol als eine Verbindung aus gleichen Volumen Wasserdampf und Kohlenwasserstoff betrachtet; dieß giebt mir die Ueberzeugung, daß ich die Annahme dieser Theorie in diesem Handbuche gewisse Thatsachen mit einander vereinige, welche aller Wahrscheinlichkeit nach in unmittelbarer Beziehung zu einander stehen.

Chloralcoholöl. (Huile chloralcoolique.)

Berthollet, Mém. de l'Acad. des Sc. 1785. — Thénard, Ann. d'Arcueil II, 147. — Desprez, Ann. de Ch. et Ph. XXI, 437. ff., Schweigg. J. XV, 204. — Morin, Pogg. Ann. XIX, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 127, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 169, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 181, 182, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213, 214, 215, 216, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 242, 243.

Das Draläther wußt nicht kochen zu.

Der Salzenäther ist zusammengesetzt aus:

9 M. Salpetersäure	361	oder 228
10 M. Salpetersäure	63	610
2 M. Essigsäure	1750	2572
4 M. Essigsäure	400	420
1 M. Salzenäther	945	2129
1 M. Derselbstkohlenwasserstoff .	361	2706
1 M. Unteralkoholige Säure .	477,0	5444
2 M. Wasser	1125	1100
1 M. Salzenäther	945	1640

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 2,67 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,60 erhält.

Draläther.

Syn. Kleeäther. Sauerkleeäther oder Kleeäther. Aether oxalisäure. Lat. Aether oxalicus. Franz. Éther oxalique.

Bergmann, dessen opusc. I, 26. — Thénard, Ann. Chim. II, 11. Berthol, Schwed. Journal XIX, 305. — Berthol u. Berthol, Poggend. Ann. XII, 430. Berthol, Ann. XII, 624. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 231. Ann. der Pharm. X, 238. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Scherlich, Pogg. Ann. XXXII, 661.

3255. Der Draläther wurde schon von Bergmann entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenschaften der Sauerkleeäure studirte und ein gewisses Quantum dieser Säure mit Alkohol destillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüssigkeit, die an der Retorte streifenartig sich kondensirte und aus welcher er durch Wasser ein schweres Del präzipitirte, welches er beschrieb und das sich, seinem Verhalten nach, wesentlich vom gewöhnlichen Aether unterschied.

Später setzte Thénard die Existenz des Draläthers ganz außer Zweifel und stellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Dralsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirte, und zwar bei so niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zusammensetzung und die Haupteigenschaften dieses Körpers wurden von Boullay und mir in unserer Abhandlung über die Aetherarten näher bestimmt.

Man kann den Oraläther auf verschiedene Weise bereiten. Da die Sauerfleesäure eine starke Säure ist, so besitzt sie nebst einigen andern Pflanzensäuren die Eigenschaft, einen Aether zu bilden, wenn sie mit Alkohol allein destillirt wird; allein das also erhaltene Aetherquantum ist nur sehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren diesen Körper in reichlicher Menge.

Man destillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalsäure oder auch Sauerfleesalz mit 2 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Man kann die Destillation so weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerfleeäther, und dieser stellt sich als ölige Flüssigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf schwimmenden Alkohol scheiden und dann in ein mit Wasser gefülltes Glas gießen. Zuweilen schwimmt er auf dieser Flüssigkeit; allein in dem Maße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum desselben in die Retorte, so erhält man beinahe ebensoviel Oraläther als das erste Mal. Eine dritte Destillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieser Operation muß man die weingeistigen Produkte mit Wasser behandeln, wodurch Oraläther abgeschieden wird, den man zu dem vorher gewonnenen giebt.

Der also bereitete Aether ist sehr sauer. Er enthält auch noch Wasser, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulverisirter Bleiglätte so lange kochen, bis sein Siedepunkt auf 184° gestiegen ist, auf welchem Punkte er feststehen bleibt. Nimmt man diese Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, so verflüchtigt sich das Wasser, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalsaures Blei, das sich gleich dem

heit der Substanz oder nach der Unvollkommenheit der analytischen Methoden sehr verschieden.

Destillirt man das rohe Del mit Chlorkalk oder mit Salzsäure und Manganüberoxyd, so erhält man ein Oel, das mehr neutralisirbar zu seyn scheint, das aber leicht minder rein als das vorige ist. Gegen das Ende der Destillation erhält man immer eine weiße krystalline Substanz, die unter 100° schmilzt und offenbar eine reine Substanz enthält Chlor und löst sich nicht im Wasser auf.

Wenn man das Oel, die Säure und das Manganoxyd destillirt, so erhitzt sich das Gemenge von selbst; es bildet sich eine dunkelgrüne Substanz, die sich auflöst. Es zeigt sich Aufbrausen, die grüne Farbe verschwindet wieder braune Flocken setzen sich ab. Die Temperatur steigert dann bis zur Entzündung; ja sogar Explosion erfolgt, und man nicht beides durch Abkühlung mit kaltem Wasser zu vermeiden sucht.

Diese Erscheinungen verdienen näher untersucht zu werden. Daß die nicht rectificirte ölige Substanz wirklich mehrere verschiedene Produkte enthält, kann nicht bezweifelt werden, denn wenn man sie im Marienbad mit Wasser und kohlensaurem Kalk destillirt, so geht eine Flüssigkeit über, welche viel Essigäther enthält, den man davon durch Chlorcalcium abscheiden kann. Die Erzeugung des Essigäthers unter diesen Umständen wurde bereits von den meisten Chemikern beobachtet, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben.

Obgleich ich dafür halte, daß das oben erwähnte Oel, welches bei 100° kocht, eine konstante Zusammensetzung hat, so befürchte ich doch, daß, wenn ich die in der Beziehung erhaltenen Resultate bekannt mache, dieselben durch spätere Versuche corrigirt werden könnten. Ich bemerke nur, daß dieser Körper Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Sauerstoff enthält, und daß der letztere selbst in beträchtlicher Menge darin ist, was die über diesen Gegenstand von Chemikern ausgesprochenen Ansichten wesentlich ändert.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Quecksilbers auf den Alkohol; Knallsaure Salze (Fulminates); Knallsäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikshank, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendas. XVIII, 259. — Fourcroy und Berthollet, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagnemann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Repert. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Lussac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. J. XLI, 179. — Hubert, Pelissier u. Gay-Lussac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Anallquicks. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Quecksilbers mit Alkohol und Salpetersäure zusammen, so bilden sich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Quecksilbersalze, die man Knallsaure Salze genannt hat. Diese enthalten eine besondere Säure, welche Knallsäure genannt wurde. Obgleich die Analyse lehrte, daß die Knallsäure durch Cyan und Sauerstoff repräsentirt wird, weshalb sie eine Art Cyansäure ist, so ist doch wünschenswerth, daß die Chemiker diesen Namen beibehalten, weil er an die schreckliche Gefahr erinnert, der man sowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieser Körper ausgesetzt ist, und die bereits so manches Opfer schon forderten.

Das Knallquecksilber wurde von Howard zuerst dargestellt, dessen schöne Untersuchungen über die Meteorsteine und die Raffinirung des Zuckers das Interesse der Naturforscher sowohl, als der Techniker so lebhaft in Anspruch nahmen.

Diese Körper waren früher nur unvollkommen analysirt worden, als Liebig zuerst darlegte, daß sie alle eine eigenthümliche Säure gemeinschaftlich enthalten, welche als die Ursache ihrer explosirenden Eigenschaft angesehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Lussac und Liebig die Natur derselben durch sehr genaue Analysen näher bestimmt.

Es ergab sich daraus, daß die knallsauren Salze eine Säure enthalten, die nicht isolirt dargestellt werden kann, deren Zusammensetzung aber sich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenstoff . . .	153,04	35,5
2 At. Stickstoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	23,4
	<hr/> 430,06	<hr/> 100,0

oder auch durch

2 At. Cyan . . .	330,06	76,6
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	23,4
	<hr/> 430,06	<hr/> 100,0

Diese Säure ist also isomerisch mit der eigentlichen Cyansäure, allein ihrem Verhalten nach ist sie gänzlich verschieden von dieser.

Bis jetzt waren alle Versuche zur Darstellung sowohl der reinen als der hydratischen Knallsäure vergebens. Wenn man sie aus ihren Verbindungen mit Basen abzuscheiden sucht, so vereinigen sich ihre Elemente in andern Verhältnissen, oder verbinden sich mit den Bestandtheilen des Wassers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Blausäure und Ammoniak, welches Resultat sich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten sauerstoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist. Die Wasserstoffsäuren liefern neue Säuren, welche aus Cyan und dem electronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zusammengesetzt sind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwasserstoffsäure Blausäure und es bleibt in der Flüssigkeit ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, dessen Verhalten aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Der Schwefelwasserstoff erzeugt keine Blausäure, aber eine saure

Flüssigkeit, die ihrem Verhalten nach der Schwefelblausäure sehr ähnlich ist. Die meisten Versuche, die Knallsäure isolirt darzustellen, wurden mit knallsaurem Silber gemacht.

Behandelt man das Knallsilber mit einer Auflösung von Kali, Natron, Baryt oder Aetzkalk, so fällt die Hälfte des Silberoxydes nieder und man erhält ein leichter auflösliches Salz, in welchem das Alkali an die Stelle des gefällten Silberoxydes getreten ist. Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silber und der neuen Basis. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so bemächtigt sich diese der stärksten Basis und es bildet sich ein Niederschlag von doppeltknallsaurem Silber, welches wie das neutrale Salz explodiren kann. Diese Eigenschaft, saure Salze und Doppelsalze zu geben, besitzen die Verbindungen der Knallsäure mit den meisten Basen.

Erhitzt, stößt oder reibt man die knallsauren Salze, so zersetzen sie sich, indem sie gewaltsam explodiren und dadurch sehr gefährlich wirken können.

3262. Knallsaures Quecksilber. (Fulminate de mercure.) Man erhält es, indem man einen Theil reines Quecksilber in zwölf Theilen Salpetersäure von 38° oder 40° auflöst. Man giebt zur erkalteten Auflösung eilf Theile Alkohol von 0,85. Das Gemenge wird im Wasserbad erhitzt und kocht bald; man nimmt es vom Feuer, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben. Das Kochen dauert nun fort und nimmt in dem Maße zu, daß die Flüssigkeit selbst aus dem Gefäße steigen würde, wenn man nicht nach und nach Alkohol zugießen würde, und zwar so viel als bereits angewendet worden. Bei dieser Reaction entbindet sich eine Menge weißer und dicker Dämpfe, welche aus Salpetersäure, Alkohol und Salpeteräther bestehen; es entwickelt sich ferner Kohlensäure, Stickstoff und verschiedene Dryde des Stickstoffs, wobei auch Quecksilberdämpfe mit fortgerissen werden. Sobald das Kochen gänzlich aufgehört hat, läßt man die Flüssigkeit erkalten; es setzt sich dann Knallquecksilber ab, welches man von der darüber stehenden Flüssigkeit decantirt und auf ein Filter bringt. Es ist gelblich grau; um es von dem oft noch eingemengten Quecksilber zu trennen,

löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisiert es mehreremal um; es bildet dann kleine dendritische weiße Krystalle, die Seidenglanz zeigen und sich weich anfühlen. Durch Abbrauchen der sauren sowohl, als der von den verschiedenen Krystallisationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieses Salzes.

Das Knallquecksilber detonirt, wenn es bis auf 186° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerst gewaltsam; ebenso bewirkt der elektrische Funke oder die Funken eines Feuerstahls die Detonation. Dasselbe erfolgt auch durch den bloßen Kontakt mit konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion entbindet sich Kohlensäure und Stickstoffgas, und wenn das Salz feucht ist, so entbindet sich auch etwas Ammoniak. Howard versuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Explosion geht so schnell vor sich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinaugeschleudert werden kann. Diese Erscheinung zeigt sich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallquecksilber hat die Formel $\text{Hg O, C}^4 \text{Az}^2 \text{O}$ und ist demnach zusammengesetzt aus

4 At. Kohlenstoff . .	153,04	8,6
2 At. Stickstoff . .	177,02	9,8
2 At. Sauerstoff . .	200,00	11,1
1 At. Quecksilber . .	1265,80	70,5
	<hr/> 1795,86	<hr/> 100,0

Aus dieser Formel ergibt sich, daß, wenn diese Substanz detonirt, sich nur zwei Volume Kohlensäure und zwei Volume Stickstoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenstoff müssen als Rückstand bleiben; das Quecksilber selbst geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gasen fort.

Ein Gramm dieses knallsauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlensäure oder Stickstoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerstand gemessen, geben. Im Explosionsmomente nehmen diese ausgedehnten Gase wenigstens den doppelten Raum ein. Der Quecksilberdampf, der ebenfalls Gas ist, bildet genau ein eben so großes Volum als die sich entbindenden permanenten Gase, demnach liefert also dieses knallsaure Salz

im Detonationsmomente ebenso viel Gas, als das Schießpulver, obschon nur die Hälfte davon permanentes Gas ist.

Da dieses knallsaure Salz die Basis der Zündhütchen bildet, so ist es nicht unwichtig, über die im Momente der Explosion stattfindende Reduktion des Quecksilbers Betrachtungen anzustellen. Wenn dieß für einzelne Jäger ohne Nachtheil ist, so muß es sich doch ganz anders bei einem Soldaten in der Linie verhalten, dessen Kleider ganz imprägnirt werden von dem Quecksilber, das vom Zündhütchen seines Nachbarn herrührt.

Kocht man das Knallquecksilber mit Aetkali oder einer alkalischen Erde, so zersetzt es sich, indem es die Hälfte seiner Basis abgiebt und Doppelsalze bildet, in welchen das Alkali das gefällte Quecksilberoxyd ersetzt.

Das kalihaltige Doppelsalz, dessen Bereitung nicht immer gelingt, setzt sich in gelben sternförmig gruppirten Krystallen ab, welche in der Hitze detoniren. Wird das krystallisirte Salz wieder aufgelöst, so krystallisirt es nicht mehr und die Flüssigkeit wird beim Erkalten milchig. Oft erhält man statt des krystallisirten Salzes ein gelbes Pulver, das nicht detonirt.

Man erhält ein ammoniakhaltiges Salz, indem man das knallsaure Quecksilber bei gelinder Wärme in Ammoniak auflöst. Während des Erkalten setzt sich das Doppelsalz ab; es ist gelb, körnig und detonirt äußerst heftig. Läßt man das Gemenge kochen, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nicht explodirt.

Die knallsauren Doppelsalze, welche Quecksilberoxyd enthalten, sind bis jetzt noch wenig untersucht worden. Wir werden länger bei den entsprechenden knallsauren Silbersalzen verweilen.

3263. Das knallsaure Quecksilber wird jetzt gewöhnlich zu den Zündhütchen genommen, wegen seiner leichten Entzündung, und besonders auch deshalb, weil es auf das Eisen gar nicht einwirkt, während andere früher versuchte detonirende Gemische dasselbe rosten machen.

Dieses knallsaure Salz detonirt leicht durch den Stoß des Eisens auf Eisen, minder leicht schon, wenn man mit

Eisen auf Bronze stößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man sich noch sicher darauf verlassen, daß jeder Schlag die Explosion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eisen auf Blei und gar nicht mit Eisen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es sich noch, allein die Stoffe reihen sich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eisen auf Holz oder auf Marmor. Das krystallisirte knallsaure Salz detonirt leichter als das pulverisirte.

Mit fünf Prozenten Wasser befeuchtet, verliert das knallsaure Quecksilber viel von seiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eisens gegen Eisen; allein es ist nur der gestoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt sich keine Flamme und die Entzündung verbreitet sich nicht bis zu den nächsten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derselbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, so verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Wasser angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Wasser entzündet sich das knallsaure Salz noch schwieriger; es verschwindet aber durch den Stoß des Eisens auf Eisen, allein ohne Flamme und Geräusch.

Mit dreißig Prozent Wasser erleidet es nur höchst selten Detonation; sie findet nur zuweilen statt unter der hölzernen Reibkeule, wenn sie auf Marmor bewegt wird, worauf man bei Bereitung der Zündhütchen das knallsaure Salz reibt. Diese Detonation ist sehr beschränkt und kann selbst für den Arbeiter, der den Käufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher schon erwähnt worden, das Knallquecksilber wirkt im Explosionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußstahl, mit denen man dieses Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kuxfernen Hütchen festpreßt, sind durch die von Zeit zu Zeit sich ereignenden Explosionen ganz gefurcht, ob schon die Gase leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde sonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerstört werden.

Wir lassen hier einige Resultate folgen, welche aus Versuchen hervorgegangen sind, die die Ausmittlung der Explosionseffecte dieses Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen desselben auf dem Boden eines Fasses entzündet, schlugen ein Loch hinein, das so groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen rissen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, rissen dasselbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubikmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Explosion des darin befindlichen Knallquecksilbers gesprengt.

25 Grammen Knallquecksilber, das an offener Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die sich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein sogenanntes Lauffeuer von Knallquecksilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt ist, so wird dieses fortgeschleudert, ohne sich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerst, so macht dieß bald das Knallquecksilber detoniren, welches letztere dann den Rest des Pulvers zerstreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu lassen. Diese Effecte beweisen, wie schnell das Knallquecksilber detonirt und geben eine Art von Maasstab dafür.

Die durch die Explosion des Knallquecksilbers entwickelte Expansivkraft ist bedeutend größer als die des besten Pulvers. Man hat sich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferstück Knallquecksilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Diese verschiedenen Versuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieser Explosionen, welche bereits mehrere Fabriken, die sich in Frankreich mit der Verfertigung

der Zündhütchen beschäftigen, zerstört haben. Einige Pfunde dieses Körpers können ein ganzes Fabrikgebäude vernichten. Man muß deshalb die Fabrikanten zwingen, die Werkstätten abzutheilen, so daß jeder Arbeiter getrennt von dem andern arbeitet; ferner muß dieselbe Vorsicht bei Aufbewahrung der fertigen Zündhütchen angewendet werden, welche stets nur in kleinen Portionen in abgesonderten Magazinen an einzelnen von einander abgeschiedenen Räumen niedergelegt werden sollten; diese Magazine müssen ganz entfernt von Wohnungen sich befinden. Andere Vorsichtsmaßregeln müssen noch bei dem Transporte dieser Zündhütchen beobachtet werden, denn auch hierbei können noch die gefährlichsten Unfälle statt finden, wenn man nicht vorsichtig zu Werke geht.

3264. Das Knallquecksilber bildet stets die Hauptsubstanz der Zündhütchen; man wendet es theils rein, theils mit Pulverstaub, theils auch bloß mit Salpeter gemengt, an. Diese Zusätze haben den Zweck, die allzurasche Explosion etwas zu schwächen und die Zündhütchen mehr zur weitem Fortpflanzung der Entzündung geeignet zu machen. Man nimmt dann auf zehn Theile Knallquecksilber, höchstens sechs Theile Pulverstaub. Allein aus dem früher Gesagten ist klar, daß ein knallsaures Salz bei der Detonation die Hälfte seines Kohlenstoffs als Rückstand läßt, und daß sonach der Salpeter der einzige Bestandtheil des Pulvers ist, der eine nützliche Wirkung äußern kann, indem er zur Verbrennung dieser Kohle dient. Dieß mag der Grund seyn, der einige Fabrikanten bewogen hat, ihr Knallquecksilber mit Salpeter zu mengen. Andere dagegen verwerfen dieß und halten die Mischung für gefährlich, weil durch das Mengen beider Körper eine Reibung statt findet, welche die Explosion leicht verursachen kann.

Die gewöhnlichen Zündhütchen sind unter dem Namen Kupferzündhütchen (*amorces à capsules*) bekannt; sie enthalten ungefähr sechzehn Milligrammen Knallquecksilber. Es giebt außer diesen noch andere, welche man Zündpillen (*amorces cirées*) nennt; diese enthalten kleine Pillen, die aus unge-

er drei und dreißig Milligrammen Knallquecksilber bestehen, mit Wachs incorporirt wird.

Aus einem Kilogramm Quecksilber erhält man durch oben angegebene Verfahren ein Viertel Kilogramm Knallquecksilber, welches ungefähr 40,000 Kupferzündhütchen liefert.

Man läßt das Knallquecksilber sich absetzen, gießt die Mutterlauge ab, wäscht es zwei bis dreimal durch Defantir und läßt es dann trocknen. Da es zum Theil krystallisch ist, so siebt man es in einigen Fabriken, um die Krystalle vom Pulver abzuscheiden; allein gerade diese Operation, welche streng verboten werden sollte, ist oft Ursache der Explosionen, welche so furchtbar wirken, denn es wurde bereits bemerkt, daß das Knallquecksilber äußerst leicht durch Reiben detonirt.

Am besten ist es, wenn man das Knallquecksilber, wie erhalten wurde, in kleinen Mengen auf eine Marmortafel legt und mit dreißig Prozent Wasser befeuchtet; hierauf giebt man den Pulverstaub oder den Salpeter hinzu und reibt die Masse mit einem hölzernen Räufer, um einen Teig zu bilden, den man in die kupfernen Hütchen vertheilt *).

) Der gefälligen Mittheilung des Hrn. Wolf in Schweinfurth, der früher sich mit der Verfertigung der Zündhütchen im Großen beschäftigte, verdanken wir nachstehende ausführliche Notizen über die Fabrikation derselben.

B e r e i t u n g d e s K n a l l q u e c k s i l b e r s .

In einen geräumigen Glaskolben von 8–9 Maasß Inhalt werden auf 15 Loth Quecksilber $3\frac{3}{4}$ Pfd. reine salzsäurefreie Salpetersäure von 38–40° B. gethan und im Sandbad allmählig und zwar so lange erwärmt, bis die gänzliche Auflösung des Quecksilbers erfolgt ist. Sollte hierbei der Kolben zu heiß geworden seyn, so nimpt man ihn aus dem Sandbad und stellt ihn auf einen Strohkranz, damit er so weit abkühlt, daß man die Hand bequem an dem Boden desselben halten kann. Nun werden 3 Pfd. Weingeist von 0,85 sp. Gew. rasch in den Kolben gegossen und derselbe zurück in das Sandbad gebracht. Würde der Weingeist in die noch zu heiße Auflösung gegossen, so ist die Gasentwicklung zu rasch und die sich entwickelnden Dämpfe von Salpeteräther können sich sogar entzünden, wodurch leicht ein Zerspringen des Kolbens bewirkt wird. Nachdem der Weingeist zugegossen worden, fängt die Flüssigkeit zu kochen an; man wartet nun ab, bis die Dampfbläschen, welche anfangs vom Boden des Kolbens in der Mitte aufsteigen und zerplagen, bis an den Rand des Kolbens sich hinziehen, und nimmt ihn dann aus dem Sandbad.

tet man dieses Moment, so wird man wenig oder gar kein Silber in der Masse erhalten, und sollte der erstere Fall nicht eintreten, so ist die Ausbeute an Knausquecksilber wenigstens der aus metallischem Quecksilber gleich; im letztern Falle aber 15 Loth Metall, 16 bis 16 1/2 Loth knaussaures Salz. Nach dem Abgießen der Flüssigkeit wird die Masse noch einige Tage lang im Sandbad gelassen, so wird durch die fortgesetzte Wärme das Knausquecksilber wieder in ein anderes Quecksilber übergeführt. Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird auf ein Filtrum gebracht, derholt ausgewaschen und im Schatten getrocknet.

Anfertigung der Masse zum Füllen der Zündhütchen

Auf 1 Pfund Knausquecksilber nimmt man 7 Loth geschmolzenen fein gestoßenen Salpeter, 1 1/2 Loth fein pulverisirtes und eine Auflösung von Benzoechar, welche letztere man aus 2 Loth Benzoe und 1 1/4 Pfd. Weingeist bereitet hat. Die Gemenge, welches mit einer hinreichenden Quantität Benzoeöl versehen wird, auf einem Stein mittelst eines Läufers, wobei man vorsichtig ist, keine Gefahr läuft. Die geriebene Masse wird mit einem hölzernen Spatel gekörnt und durch ein Haarsieb gesiebt, so daß die Form zu erhalten.

Verfertigung der Kupferhütchen

Ganz gleichmäßig dünn gewalztes Kupferblech wird mittelst eines Durchschneiders in runde Plättchen geschnitten und diese durch eine Schraubenpresse, welche sich durch eine halbe Drehung um zwei Zentimeter eines Bunzen durch das Brett gedrückt und zu Schüsseln geformt wird. Die dritte Schraubenpresse hat an dem Bunzen einen feinen Ring, welcher die Höhe angedreht, welche das Kupferhütchen erhalten soll und durch welchen im Durchgehen durch das Brett mehr aus, während der Ring es beim Durchgange abscheidet. Die nun fertigen Hütchen werden durch häufiges Umdrehen in einem Taß mit Seifenwasser

umé und ein halbes Frankenstück *). Sobald das Silber aufgelöst ist, gießt man die Flüssigkeit in 60 Grammen Kolbol von 85° und erhitzt das Gemenge bis zum Kochen. Es trübt sich die Flüssigkeit bald und setzt knallsaures Silber ab. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und läßt nach und nach noch 60 Grammen Weingeist hinzu, um das Kochen etwas zu vermindern, welches nun von selbst aufhört.

Sobald das Kochen endlich aufgehört hat, läßt man die Masse erkalten, bringt das Knallsilber auf ein Filter und wäscht es mit destillirtem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer reagirt. Das knallsaure Silber ist dann weiß und rein. Man breitet hierauf das Filter auf einem durch Wasserdampf erwärmten Teller aus. In einigen Stunden ist das Salz trocken und wiegt nun ebenso viel als das angewandte Silber.

Das Knallsilber detonirt bei 100° nicht, ja selbst bei 150° noch nicht; aber schon durch ganz schwaches Reiben zwischen zwei harten Körpern wird die Detonation bewirkt,

versehen ist. Durch die obere Platte sind 50 Löcher durchgebohrt, die etwas weiter sind als die Kupferhütchen; in diese Löcher werden die Hütchen geschüttet und fallen der Schwere halber größtentheils auf ihren Boden; diejenigen, welche noch mit dem Boden nach oben gekehrt seyn sollten, werden mit einem Federkiel, an dem gebrannter Kautschuk befestigt ist, leicht umgekehrt. 2.) Die Schüttmaschine, ein messingenes Kästchen, dessen 2 Böden auch 50 ebenso große und ebenso weit von einander entfernte Löcher haben und zwischen welchen Böden sich ein dritter verschlebbarer mit 50 Löchern versehener Boden befindet, welcher, wenn er eingeschoben ist, genau auf die Löcher des obern Bodens paßt, so daß wenn diese sich mit Masse füllen, jener beim Zurückziehen die Masse in die 50 Hütchen fallen läßt, die im Löffel befindlich sind. 3.) Der Stifthalter, ein Messingstück, in dessen 50 Löchern die stählernen Stifte stecken, die die Masse in den Hütchen festpressen sollen: es müssen daher jene Stifte gerade in diese hineinpassen. 4.) Die Walzen, unter welchen der Löffel mit dem Stifthalter gebracht und durch Drehen derselben mittelst der Kurbel die Masse festgepreßt wird.

Da die Erfahrung lehrte, daß die Zündhütchen, in welchen die Masse unbedeckt auf dem Boden sich befindet, öfter versagten, indem sie feucht wurden, so vervollkommnete man sie in neuerer Zeit in der Art, daß die Masse am Boden des Zündhütchens noch mit einem Käppchen von dünnem Kupferblech bedeckt wird, wodurch sie gegen den Zutritt der Feuchtigkeit geschützt ist.

H. u. E.

- *) Ein halber Franken in Silber wiegt 2,50 Grm. und enthält 10 Prozent oder 0,250 Grm. Kupfer.

H. u. E.

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuch gleich 3,067 gefunden. Die Rechnung gibt:

16 Vol. Kohlenstoff	6.750
16 Vol. Wasserstoff	1.100
4 Vol. Sauerstoff	4.410
	<hr/>
	12.260

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man 3,065, welche ganz mit der durch das Experiment erhaltenen Zahl übereinstimmt.

Der Essigäther wird unter mancherlei Umständen zufällig erzeugt. So hat man denselben z. B. in den Destillationsprodukten des Weinessigs und in denen der Gährung gefunden, daß er unter diesen Umständen vorhanden ist, läßt sich leicht erklären, weil nach Boullay der Essigäther sich in der Kälte schon durch den bloßen Kontakt des Alkohols mit der Essigsäure bildet. So oft man auf irgend eine Weise Alkohol in Essigsäure verwandelt oder vielmehr jedesmal, wenn Alkohol sich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers befindet, nimmt man auch die Bildung einer gewissen Menge Essigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers, in welchem unter dem Namen Chloralkoholöl beschrieben habe, der Alkohol zu einem gewissen Zeitpunkt eine große Menge Essigäther, der sich leicht von den übrigen Produkten scheiden läßt. Nach Löwig entsteht derselbe auch, wenn Brom auf Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholische Auflösungen an offener Luft und bei verschiedenen oxydirenden Stoffen aufbewahrt, hat man seine Gegenwart sehr oft nachgewiesen. Es hat Planché gezeigt, daß er sich in der Flüssigkeit bildet, welche aus salpetersaurem Kali, Campher und Alkohol zusammengesetzt ist.

Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Kali, so erzeugt sich doppeltkohlensaures Kali und Essigäther nach Pelouze, dem wir sehr interessante Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkung von Säuren und Salzen unter dem Einflusse verschiedener Auflösungsmittel verdanken. In dem erwähnten Falle zerfällt die

Eine kleine Portion dieses Salzes auf eine Spielkarte gebracht, explodirt sehr stark, wenn man diese über Kerzenlicht erhitzt.

Ein bekanntes Spielzeug sind die Knallsibibus; ihre Herstellung ist leicht. Mittelft einer Auflösung von Gummiarabikum befestigt man an das Ende zweier Streifen aus dickem Papier etwas grobes Glaspulver auf einer Fläche von ungefähr einem Viertelszoll. Man streut nun etwas Knallsilber auf die Papierstreifen, sowohl oberhalb der Stelle, wo sich das Glaspulver befindet, als auf die mit Gummiwasser befeuchtete Stelle. Wenn sie trocken sind, so nimmt man zwei davon, legt sie aufeinander, indem man die freienten Stellen nach innen zuehrt, so daß sie einander sehr nahe sind, ohne sich jedoch zu berühren. Man umgiebt nun das Ende jeder bestreuten Stelle mit einer dünnen Hülle, die zusammenpreßt, ohne daß sie dieselbe aber hindert über den andern Streifen hin zu gleiten. Zieht man dann die beiden Streifen nach entgegengesetzter Richtung, so detonirt das Pulver durch die entstehende Reibung.

Man verfertigt auch kleine Papiertütchen, in welche man Glaspulver mit Knallsilber bringt; wirft man diese Tütchen gewaltsam auf die Erde oder tritt mit dem Fuße darauf, erfolgt die Explosion. Diese Spielerei ist nicht ganz geselos und namentlich können durch den Transport dieses Spielzeugs leicht Explosionen entstehen; man darf deshalb viele zusammenpacken.

Bei Untersuchungen, die man mit dem Knallsilber anstellt, muß man jeder Zeit beachten, daß dieser Körper zwar leicht detonirt, wenn er nur bis 100 oder selbst bis 150° erhitzt wird, daß er aber bei dem leisesten Stoße zwischen zwei festen Körpern, sogar unter Wasser schon explodirt. Demungeachtet aber kann man ihn in einem Porzellanschälchen mit einem abgerundeten Kork oder mit dem Finger zerreiben, wenn er zuvor mit der 40fachen Gewichtsmenge Kupferoxyd vermengt worden ist. Dieses Gemenge detonirt nicht mehr, wenn es erhitzt wird; man kann also bei der Analyse des Knallsilbers gerade so verfahren, als wenn es sich um irgend

hol von 60 — 80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gefäß, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorcalcium, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rectifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kalilauge zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbt den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59.7
Wasserstoff	11.3
Sauerstoff	29.0
	100.0

Dies giebt die Formel $C^{16}H^{18}O^3$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32}H^{26}O^6$, aus der man wiederum die Formel $C^8H^9O^3 + C^{24}H^{24} + H^9O^3$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Alkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel übere-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganoxydoryds, der Chromsäure etc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Ether benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rektificirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Massicot kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu kochen anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendeter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein öltiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At. Kohlenstoff	1377.4	oder	72.40
20 At. Wasserstoff	125.0	•	6.57
4 At. Sauerstoff	400.0		21.03
	1902.4		100.00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{36}H^{20}O^4$, C^8H^5 , H^2O .

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{12}H^{10}O^2Ch^2$ (Chlorbenzoyl) + $C^8H^5H^2O^2$ (Alkohol) = $C^{20}H^{15}O^4$, C^8H^5 , H^2O (Benzoeäther), + Ch^2H^2 (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Ether succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schm. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. concentrirter Salzsäure und refluxirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Deltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Decantiren abgetrennt. In diesem Zustand ist er

weisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen, welche Berzelius und Liebig über diesen Gegenstand machten.

Gießt man Salzsäure nach und nach auf knallsaures Silber, welches im Wasser zerrührt ist, so entbindet sich viel Salzsäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Ammoniak noch Kohlensäure. Beobachtet man dabei ein genaues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, so hält die Flüssigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff enthält. Sie schmeckt stechend, röthet die Farben und wirkt nicht auf die Silbersalze. Wird sie mit einer Base gesättigt, so färbt sie die Eisenorydsalze dunkelroth: an Luft ausgesetzt oder erhitzt, liefert sie Ammoniak, welches sich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit Kali verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammoniak, kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwasserstoffsäure verhält sich ebenso damit; es bindet sich auch Blausäure und eine neue Säure wird gebildet, welche Jod enthält und die Eisenorydsalze unmittelbar dunkelroth färbt.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch Wasser, welches Knallsilber aufgelöst enthält, so bildet er Schwefelsilber und die Flüssigkeit hält eine neue Säure zurück, die Schwefel als Bestandtheil hat, der in diesem Falle Atom für Atom den Sauerstoff der Knallsäure ersetzt.

Sie schmeckt süßlich und röthet sogleich die Eisenorydsalze. Durch Koncentriren wird sie nicht verändert, selbst nicht in der Wärme. Mit Kali bildet sie ein neutrales Salz, welches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Die Fluorwasserstoffsäure wirkt nicht auf das Knallsilber.

Die Sauerfleesäure zersetzt das knallsaure Kupfer und Silber. Es bildet sich Blausäure und Ammoniak. Die Schwefelsäure liefert ähnliche Resultate.

Diese Thatsachen lehren uns zur Genüge, daß man noch ein noch gründlicheres Studium dieser neuen Säuren: Anordnung der Moleküle der Knallsäure, worüber wir noch nicht im Klaren sind, gewiß noch näher kennen lernen wird.

...umlar, so erhält
hend aus einer Verb
von Chlorplatin, we
entzogen hat. Gieß
hinzu, so bildet dieser
Doppelsalz, welches a

Man nimmt die
ste im Wasser auf un
trales Platinchlorür.
schlag von Chlorplatin
überschuß, der sich in d

Man filtrirt die Z
bindung von Chlorplati
oder bleibendem Gas un
über die Zusammensetzun

Man dampft diese
einer Schale mit Schwe
Eade der Operation durc
ersetzt. Der zur Trockne
als hellgelbe gummiähnlic
sehen, die dem Lichte ausg
leht schwarz wird.

Unterwirft man diesen
so erhält man Salzsäure, D
lisches Platin

verweisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen, welche Gay-Lussac und Liebig über diesen Gegenstand machten.

Gießt man Salzsäure nach und nach auf knallsaures Silber, welches im Wasser zerrührt ist, so entbindet sich viel Blausäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Ammoniak noch Kohlensäure. Beobachtet man dabei ein genaues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, so hält die Flüssigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff enthält. Sie schmeckt stechend, röthet die Farben und wirkt nicht auf die Silbersalze. Wird sie mit einer Basis gesättigt, so färbt sie die Eisenoxydsalze dunkelroth. Der Luft ausgesetzt oder erhitzt, liefert sie Ammoniak, welches sich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit Kali verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammoniak, kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwasserstoffsäure verhält sich ebenso damit; es entbindet sich auch Blausäure und eine neue Säure wird gebildet, welche Jod enthält und die Eisenoxydsalze unmittelbar dunkelroth fällt.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch Wasser, welches Knallsilber aufgelöst enthält, so bildet er Schwefelsilber und die Flüssigkeit hält eine neue Säure zurück, die Schwefel als Bestandtheil hat, der in diesem Falle Atom für Atom den Sauerstoff der Knallsäure ersetzt.

Sie schmeckt süßlich und röthet sogleich die Eisenoxydsalze. Durch Koncentriren wird sie nicht verändert, selbst nicht in der Wärme. Mit Kali bildet sie ein neutrales Salz, welches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Die Fluorwasserstoffsäure wirkt nicht auf das Knallsilber.

Die Sauerfleesäure zersetzt das knallsaure Kupfer und Silber. Es bildet sich Blausäure und Ammoniak. Die Schwefelsäure liefert ähnliche Resultate.

Diese Thatsachen lehren uns zur Genüge, daß man durch ein noch gründlicheres Studium dieser neuen Säuren die Anordnung der Moleküle der Knallsäure, worüber wir noch nicht im Klaren sind, gewiß noch näher kennen lernen wird.

+++++

Kapitel XI.

Vierfach Kohlenwasserstoff, oder Wasserstoffkohlenstoff. (Hydrogène quadricarboûé. s. carbure d'hydrogène).

5267. Wir erinnern hier nur an den schon oben (§ 492) beschriebenen Körper, dessen Kenntniß, seitdem durch keine neue Thatsache bereichert wurde. Da er aber mit dem Methylen und Doppelkohlenwasserstoff isomerisch ist, und da diese drei Körper die folgende merkwürdige Reihe bilden:

1 At. Methylen	$\text{C}^2 \text{H}^2$	oder 4 Vol.
1 At. Doppelkohlenwasserstoff	$\text{C}^4 \text{H}^4$	bezgl.
1 At. Vierfach Kohlenwasserstoff	$\text{C}^{16} \text{H}^{16}$	bezgl.

Da ferner der Letztere den beiden andern auch seinem Verhalten nach sehr ähnlich ist, so schien es mir nicht unwichtig zu seyn, die Aufmerksamkeit der Chemiker ganz besonders auf das Studium neuer Eigenschaften hinzulenken, welche man mit Grund an ihm vermuthen darf.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Körper außer dem Chlorid und sauren Sulphat, welche Faraday schon dargestellt hat, noch Aetherverbindungen entweder mit den Wasserstoffsäuren oder den Sauerstoffsäuren bildet.

Man wird sie leicht erhalten, wenn man das saure Sulphat auf die sich hierzu eignenden Salze wirken läßt. Derselbe Körper wird wahrscheinlich auch Salze bilden, welche den Sulphovinaten und den aus diesen abgeleiteten Salzen ähnlich sind. Endlich ist es vielleicht möglich, durch die Einwirkung des Wassers oder der hydratischen Basen im Ueberschuß aus den also erzeugten Aethern Hydrate dieses Wasserstoffkohlenstoffs herstellen zu können.

Wenn diese Reihe von Körpern, wie ich hoffe, wirklich aufgefunden wird, so wird gewiß die Vergleichung dieser drei isomerischen Kohlenwasserstoffe ein ganz neues Licht auf die wichtigsten noch unerklärten Gegenstände der Molekularchemie werfen.

Kapitel XII.

Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff (Bicarbure d'hydrogène) und seine Verbindungen.

Mitscherlich, Ann. de Chim. et Ph. LVI, 318. u. dessen Lehrbuch, Bd. I, 661 2te Aufl. Peligot, Ann. de Chim. et Ph. LV, 59. u. Erdmann u. Schweigg. - Seidels J. III, 16.

3268. Diesen Körper erhielt Farada'y zuerst, indem er ihn von mehreren andern Kohlenwasserstoffen abschied, die bei der Bereitung des Leuchtgases aus fetten Oelen gewonnen werden, welche man durch Erhitzung zersetzt. (§. 649.) Von der Bereitung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe war bereits oben (§ 494) die Rede, weshalb ich nicht darauf zurück komme; hier sollen nur allein die Verbindungen betrachtet werden, welche der Doppeltwasserstoffkohlenstoff mit verschiedenen Körpern bilden kann, ähnlich dem Doppelkohlenwasserstoff und Methylen.

Der Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff, den Mitscherlich Benzin nennt, verbindet sich mit der gewöhnlichen concentrirten Schwefelsäure. Bringt man ihn aber mit wasserfreier Schwefelsäure in Kontakt, so bildet sich im Gegentheil mit der einen Hälfte der Säure eine Verbindung. Diese wirkt auf den Doppeltwasserstoffkohlenstoff, erzeugt Wasser, das sich mit der andern Hälfte der Säure vereinigt, welche nun, sobald sie wasserhaltig geworden, frei bleibt und nicht weiter auf ein größeres zugegebenes Quantum Doppeltwasserstoffkohlenstoff reagirt. Durch diese Reaction erzeugen sich nach Mitscherlich drei verschiedene Verbindungen. Von zweien kennen wir das Verhalten noch nicht; die dritte ist von Mitscherlich näher untersucht und Benzinschwefelsäure genannt worden.

Will man diese Säure rein darstellen, so bringt man rauchende Schwefelsäure in eine Flasche und gießt unter beständigem Schütteln Doppeltwasserstoffkohlenstoff hinein, so lange die Säure noch davon aufnehmen scheint. Während dieser Operation kühlt man die Flasche von Zeit zu Zeit ab, weil sie durch die Reaction sich erdigt. Hierauf giebt man Wasser zur Säure und filtrirt, denn durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge unlöslicher Substanz ab, deren Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Die filtrirte Säure wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch benzinschwefelsaurer Baryt erzeugt wird, den man aufs Neue abfiltrirt. Da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhalten würde, so fällt man die Auflösung ganz genau mit schwefelsaurem Kupfer, trennt den zu Boden fallenden Baryt, dampft ab bis zur beginnenden Krystallisation. Das benzinschwefelsaure Kupfer erhält man in schönen Krystallen.

Auf gleiche Weise kann man die Benzinsulfate von Zink, Eisen, Silber, Kali, Natron, Ammoniak und mehreren anderer Basen bereiten und krystallisiren lassen.

Um die Säure isolirt darzustellen, zerlegt man das im Wasser aufgelöste Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf bis zur Symploconsistenz abgedampft und giebt nun krystallinische Benzinschwefelsäure, die einer etwas höheren Temperatur nicht widerstehen kann.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde aus der Analyse des bei 180° getrockneten benzinschwefelsauren Kupfers gefunden. Sie wird, wie sie in den wasserfreien Salzen existirt, durch die Formel



ausgedrückt.

Aus dieser Analyse ergibt sich, daß bei Entstehung dieser Säure zwei Atome Wasserstoff aus dem Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser verbinden, welches aus der Verbindung tritt. Der Kontakt einer wasserfreien Säure mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff erzeugte also einen Körper, welcher zur Familie des Oxamides zu gehören scheint;



denn dieser Wasserstoffkohlenstoff verliert wie das Ammoniak Wasserstoff bei dieser Reaction, während zugleich die Schwefelsäure und die Sauerkleeensäure, die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge verlieren.

Nichts destoweniger aber muß man hier einen wesentlichen Unterschied machen, denn im Dramid oder Benzamid sind die Mengen der zur Reaction gelangenden Säure und Basis von der Art, daß sich Neutralsalze bilden, indem sie der erzeugten Verbindung ein Atom Wasser abgeben. Auch können diese Körper sich nicht mit den Basen verbinden.

In der Benzinschwefelsäure würde die Zugabe von Wasser, angenommen daß dadurch die Zersetzung dieser Substanz bewirkt werden könnte, ein neues saures Salz erzeugen, so daß man wieder ein Atom Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff gegen je zwei Atome Schwefelsäure erzeugen würde. Dieser Umstand erklärt die sauren Eigenschaften dieses Körpers und die Fähigkeit desselben, sich mit den Basen zu verbinden. Die Ähnlichkeit in der Zusammensetzung giebt Veranlassung die Aspartsäure und das Succinamid in diese letztere Klasse von Amidon neben die Benzinschwefelsäure zu stellen.

Benzinschwefelsaure Salze. (Benzosulfates.) Das benzinschwefelsaure Kupfer ist das einzige näher untersuchte Salz dieser Klasse; es bildet große Krystalle und besteht im wasserfreien Zustande aus

C ¹⁴	38,58
H ¹⁰	2,62
S ²	16,93
O ⁵	21,03
Cu O	20,84
	<hr/> 100,00

Verbindung des Chlors mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff.

3269. Gießt man ein kleines Quantum Doppel-Wasserstoffkohlenstoff in eine mit trockenem oder feuchtem Chlorgas gefüllte Flasche und stellt diese an einen dunkeln Ort, so scheinen die Stoffe nicht aufeinander zu wirken. Setzt man aber die Flasche den Sonnenstrahlen aus, so sieht man

stoff spielt, so braucht man nur vier Volume dieses Körpers zu nehmen, um das chemische Aequivalent desselben zu bekommen. Diese Substanz ist demnach zusammengesetzt aus

40 At. Kohlenstoff . . .	1530,40	oder 93,9
16 At. Wasserstoff . . .	100,00	6,1
1 At. Naphthalin . . .	1630,40	100,0

Ueber die Bildung des Naphthalins wurden mehrere Versuche angestellt.

Als Reichenbach Steinkohle bei gelindem Feuer destillirte, konnte er kein Naphthalin in den erhaltenen Produkten finden. Der Holztheer, so wie auch das brenzliche Del, das man bei Destillation thierischer Stoffe erhält, lieferten ihm ebenfalls kein Naphthalin. Dagegen gaben alle diejenigen Körper Naphthalin, welche bis zur Rothglut erhitzt worden. Er glaubt deshalb, daß selbst der Alkohol diese Substanz liefern dürfte, wenn man ihn im Feuer zersetzen würde, so wie überhaupt alle organischen Körper, wenn sie der Rothglut ausgesetzt werden. Auch im Kienruß fand Reichenbach Naphthalin.

Laurent suchte die Bereitung desselben zu vereinfachen. Er beobachtete, daß der etwas alt gewordene Steinkohlentheer schon bei einfacher Destillation Naphthalin liefert. Zu dem Ende läßt man den Theer an der Luft so lange stehen, bis er sein Wasser abgegeben hat, dann destillirt man ihn aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte, die eine gläserne Vorlage hat.

Das erste Produkt ist ein gelbliches Del, welches an der Luft schwarz wird und viel Naphthalin absetzt, wenn man es bis 10 oder 12° unter Null abkühlt.

Das Zweite, welches mehr Naphthalin enthält, erstarrt von selbst.

Das dritte Produkt ist flebrig, orangefarben und sehr reich an Paranaphthalin.

Das Letzte enthält außerdem eine noch wenig untersuchte Substanz, welche Realgarfarbe hat, schmelzbar ist und schon von Collin und Robiquet bei der Destillation des Bernsteinsäthers beobachtet worden ist.

Dieses anfangs erhaltene Del liefert das Naphthalin. Es muß langsam wiederholt destillirt und die letzten Pro-

Wirkung des Broms auf das Naphthalin. 617

te abgesondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten Naphthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieses zu nigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulösen und die Krystalle jedesmal zwischen Feinwand auszudrücken.

Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphthalin- haltige Del einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausge- set wird, noch mehr als zuvor von demselben liefert; ohne Zweifel verändert also das Chlor eines der Dele, welche das Naphthalin aufgelöst erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

3271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naph- thalin, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction statt, das Gemenge erwärmt sich, es entbindet sich Bromwas- serstoffsäure und ein öliges Produkt entsteht, welches nach Laurent ungefähr enthält:

		Durch den Versuch gefunden
40 At. Kohlenstoff . .	49,6	50,9
13 At. Wasserstoff . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	100,0	100,0

Dieses Del ist offenbar ein Gemenge oder vielleicht eine Verbindung von zwei Körpern und sollte zur Formel $H^{14} Br^2 + C^{40} H^{12} Br^4$ haben. Die erste dieser Ver- bindungen ist noch nicht für sich allein dargestellt worden; gegen erhält man die zweite auf verschiedene Art leicht und krystallisiert, besonders wenn man das erwähnte Del destillirt. Man erhält Bromwasserstoffsäure, ein brom- tiges Del, Kohle und gegen das Ende der Destillation Krystalle der erwähnten Verbindung.

Diese Krystalle bilden sich noch leichter, wenn man Brom im Ueberschuße nach und nach auf Naphthalin einwir- kung läßt. Es findet ein starkes Aufbrausen statt, welches Bromwasserstoffsäure herrührt, die sich entwickelt; die flüssig gewordene Masse erstarrt später. Löst man dieses Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher krystalli- siren, so erhält man prismatische sechsseitige Nadeln. Nach- dem es also gereinigt worden, ist es weiß, geruchlos, im

618 Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

Wasser unlöslich, verflüchtigt sich unzersezt und schmilzt bei 59° , indem es beim Erfalten wieder erstarrt.

Im Alkohol und Aether ist es sehr auflöslich. Erhitzt man es auf Platinblech, so verbrennt es mit rußender Flamme, verlöscht aber wieder, sobald man die darunter befindliche Lampe wegnimmt. Die Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, aber in der Siedhize verändert sie es. Die Schwefelsäure wirkt nur schwach darauf ein, schwärzt es aber, wenn es damit gekocht wird. Mit Kalium gelinde erhitzt, zersezt es dieses nach und nach, bildet Bromkalium und wahrscheinlich einen neuen Wasserstoffkohlenstoff. Bei sehr rascher Erhitzung wirkt das Kalium ganz zerstörend, wenn die Temperatur bis zur Rothglut steigt; dabei sezt sich Kohle ab.

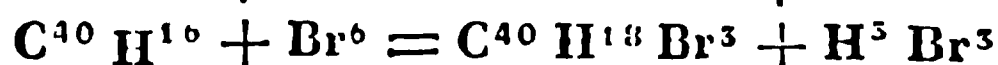
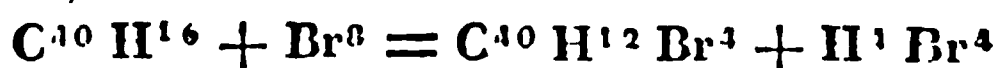
Bei gelinder Erhitzung löst sich der Schwefel in diesen Körper auf, in höherer Temperatur zersezt es derselbe.

Diese Verbindung enthält

40 At. Kohlenstoff .	42,9
12 At. Wasserstoff .	2,1
4 At. Brom . . .	55,0
	<hr/> 100,0

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf diesen Körper; in der Wärme aber treibt es die 4 Atome Brom und 4 At. Wasserstoff aus, um eine krystallinische Verbindung von $C^{40}H^8$ zu bilden, die weiter unten erwähnt werden wird.

Es scheint also, daß das Brom wenigstens zwei Verbindungen mit dem Naphthalin bilden kann, und beide entstehen nach den oben angedeuteten Regeln der Substitution. Man hat demnach



Auß der Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin werden wir sehen, daß ein gründlicheres Studium der Bromverbindungen zu noch verwickelteren Resultaten führen könnte.

Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

Laurent, Pogg. Ann. XXIX, 77.

5272. Chloronaphthalos. (Chloronaphthalosc.) Läßt man Chlor auf das Naphthalin einwirken, so wird es flüssig, erhitzt sich und Salzsäure wird frei.

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löst man dieses in kochendem Alkohol auf, so krystallisiert es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kalialösung erhitzt, so schmilzt es und scheint während des Kochens sich theilweise zu verflüchtigen. Die Flüssigkeit enthält viel Jodkalium und ameisensaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer trumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trockenem und reinem Stickstoff gefüllt ist, mit etwas Kalium, so schmilzt dieses, erglüht und bewirkt eine gewaltsame Explosion.

Die Resultate der Analyse geben die folgende Formel:

C ⁴	=	153,04	oder	3,12
H ²	=	12,50		0,26
J ⁶	=	4738,50		96,62
		4904,04		100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. II, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht und dessen Name so gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Diese Verbindung ist eine klare und farblose Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Oelen, Flecken erzeugt; allein diese Flecken verschwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° ist 1,502. Bei 94° C. siedet es und destillirt unverändert über. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist ungefähr 5,0.

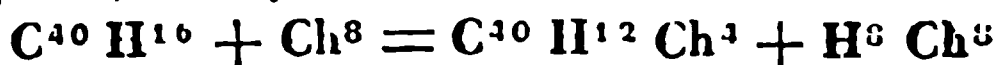
Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geschmack ist ganz indifferent oder etwas fettig. Im wasserfreien Zustand ist es sehr äzend, besonders wenn die Haut den siedendheißen Dämpfen ausgesetzt ist. Im Wasser löst es sich reichlich und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Läßt man einige Tropfen dieses Körpers in Wasser fallen, so fällt er sogleich zu Be-

in eine Retorte mit einer starken Auflösung von Aetkali in Alkohol und erwärmt gelinde, indem man den in die Vorlage übergehenden Alkohol mehrere Male rekohobirt. Gießt man etwas Wasser auf den Rückstand, so bemächtigt sich dieses des Kaliüberschusses und des Chlorkaliums; es setzt sich ein Oel ab, das man aufs Neue durch eine Kalilösung in Alkohol auf gleiche Weise behandelt. Man fällt es endlich durch Wasser und dekantirt es. Nach einigen Stunden erstarrt es zu einer weißen perlmutterglänzenden Masse, welche schmelzbar und flüchtig ist und durch Sublimation krystallinisch erhalten werden kann: es ist diese das Chlornaphthalen. Sollte es noch nicht ganz rein seyn, so krystallisirt man es in Alkohol oder Aether um, indem man die Auflösungen einer Kälte von einigen Graden unter Null aussetzt.

Wenn es rein ist, so schmilzt es bei 28 bis 30°, kann aber lange, selbst bei niedriger Temperatur noch flüssig bleiben. Es ist geruchlos, im Alkohol und Aether auflöslich. Die Säuren, das Kalium, die Alkalien wirken darauf wie auf das vorhergehende Produkt ein. Es scheint zu bestehen aus:

40 At. Kohlenstoff .	61,4
12 At. Wasserstoff .	3,0
4 At. Chlor . . .	35,6
	<hr/>
	100,0

und ist sonach das Produkt der Reaction:



was ganz mit der Theorie der Substitutionen übereinstimmt.

Man kann auch eine der vorigen ähnliche oder isomerische Substanz mittelst desselben Produktes erhalten, nämlich aus dem Körper, welcher erstarrt, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt. Allein anstatt nachher Kali darauf einwirken zu lassen, zersetzt man es durch eine langsame Destillation; es entbindet sich Salzsäure, etwas Kohle bleibt zurück und in der Vorlage erhält man ein neues, mit einem Oel gemengtes Produkt. Da ein Theil der, der Destillation unterworfenen, Substanz sich verflüchtigt hat, so muß man das Gemenge einer neuen Destillation unterwerfen. Preßt man das zuletzt erhaltene Produkt zwischen Papier aus, und läßt es

bis zum Siedepunkt des Wassers, so zersetzen diese Dryde das Chloral sogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt streichen, so erglühen diese Basen. Es entbindet sich Kohlenoxyd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet sich. Sehr oft ereignet es sich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectificirt, in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit den Rückstand nicht mehr bedeckt, die ganze Masse sich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in diesem glühenden Zustand beharrt. Man erhält dann als Rückstand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Substanz. Bei der Destillation geht ein gefärbtes Del über, welches nichts anderes als Chloral ist.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eisen oder Kupfer hin, so werden diese in Chlormetalle verwandelt. Man findet sie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden porösen Kohle.

Obgleich die alkalischen Basen im wasserfreien Zustand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zersetzen und zwar erst dann, wenn sie auf seinen Dampf einwirken, so reagieren sie doch bei Mitankwesenheit der Wassers ganz anders.

Diese alkalischen Basen zersetzen entweder als Hydrate oder als Auflösungen das Chloral äußerst leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieser Zersetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet sich Chloroform, das sich abscheidet, ein ameisensaures Salz, das sich auflöst, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zersetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpetersäure scheint selbst in der Wärme nicht auf dasselbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen lassen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß es sich verändert. Es färbt sich nur gelb, sobald es mit diesem Gase in Berührung kommt, indem es etwas von demselben absorbirt.

3255. Am sichersten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf absoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorsicht man hierbei an-

622 Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

man dieses im Aether auf, so kann man es in blättrige rhomboidale Krystalle verwandeln. Es besitzt einen sehr starken Geruch.

Diese Verbindung schmilzt bei ungefähr 160° , läßt sich nicht unverändert destilliren, verflüchtigt sich aber in einer offenen Röhre ohne eine Zersetzung zu erleiden. Im Wasser ist es unlöslich, im Alkohol wenig löslich, dagegen auflöslich in Schwefeläther. Die kochende Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Das Kali entzieht ihm Salzsäure; durch Kalium wird es gänzlich zersetzt.

Es besteht aus:

49 At. Kohlenstoff .	45.0
16 At. Wasserstoff .	2.9
8 At. Chlor . . .	52.1
	<hr/> 100.0

Da diese Chlorverbindung, wenn sie mit Kali destillirt wird, sich unter Verlust von $H^4 Ch^4$ in $C^{10} H^{12} Ch^4$ verwandelt, so ist klar, daß man sie als eine Verbindung von Salzsäure und Naphthalen betrachten kann. Man kann sonach die beiden Formeln



annehmen. Die letztere stimmt besser mit den Gesamterscheinungen überein. Sie bietet noch den Vortheil dar, daß man sich auf eine sehr einfache Weise von der Zusammensetzung des liquiden Produktes Rechenschaft geben kann, welches sich stets bildet, wenn das Chlor auf das Naphthalin zu reagiren beginnt. Dieses Produkt ist sehr schwierig vom vorigen oder vom nicht angegriffenen Naphthalin ganz rein abzuscheiden. Löst man es jedoch im Aether auf, so bleibt der größere Theil des festen Chlorids zurück; erhält man es dann einige Stunden lang in einer Temperatur von 60° , so verliert es sein Naphthalin zum Theil. Löst man es im Alkohol auf und läßt es wieder daraus absetzen, so bemerkt man, daß das feste Chlorid zuerst niederfallen will, dann kommt das ölige Chlorid und zuletzt das Naphthalin. Wird es auf diese Weise wiederholt gehörig behandelt, so erhält man ein hinreichend reines Produkt. Das also gereinigte Chlorid enthält:

Schwefelnaphthalinsäure.

623

40 At. Kohlenstoff .	60,9
16 At. Wasserstoff .	3,9
4 Chlor	35,2
	<hr/> 100,0

Diese Zusammensetzung läßt sich auch gleich gut durch $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$ ausdrücken. Es steht daher zu vermuthen, daß man durch die Behandlung dieses Productes mit Kali die Verbindung $C^{40} H^{14} Ch^2$ erhalten würde.

Zum Schlusse wollen wir übrigens bemerken, daß hinsichtlich der Analyse dieser beiden letzten Körper noch ein Zweifel sich aufdrängt, denn die Formel giebt etwas mehr Wasserstoff an, als bei der Analyse gefunden wurde. Da die noch nicht bekannt gemachte Arbeit Laurent's, aus der wir alle diese Thatsachen entnehmen, zeigt, daß das Naphthalin so viele Verbindungen zu bilden fähig ist, so liegt darin eine Aufforderung, die Wirkung des Chlors auf andere Kohlenwasserstoffe gründlich zu studiren.

Schwefelnaphthalinsäure. (Acide sulphonaphthallique).

Faraday, Ann. de Chim. et Ph. XXXIV, 164. Poggend. Inn. VII, 104. XV, 295. u. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, bendas. XXIV, 169.

3274. Diese Säure wurde von Faraday entdeckt. Um sie zu bereiten, bringt man gleiche Theile Naphthalin und Schwefelsäure in einen Kolben; man erhitzt gelinde bis die Masse flüssig wird und schüttelt nun eine halbe Stunde lang um. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, welches sich der Schwefelnaphthalinsäure bemächtigt. Die Auflösung wird hierauf filtrirt und durch kohlenfauren Baryt neutralisirt. Man erhält so ein leicht lösliches Barytsalz und einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt nebst einem andern wenig löslichen Barytsalz. Filtrirt man die Flüssigkeit und süßt den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so wird dieses letztere Salz endlich wieder aufgelöst.

Um die Säure zu erhalten, welche das in der Kälte lösliche Barytsalz konstituirt, giebt man zur Auflösung desselben

gerade so viel Schwefelsäure als zur Fällung des Barbitals erforderlich ist, und konzentriert dann die filtrirte Flüssigkeit unter dem Rezipienten der Luftpumpe über einem Gefäße mit Schwefelsäure.

Die Schwefelnaphthalinsäure ist eine farblose krystallinische harte und spröde Masse, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich sauer hintennach metallisch schmeckt. Sie schmilzt noch unter 100° und krystallisirt wieder beim Erkalten.

In einem Destillirapparat noch stärker erhitzt, färbt sie sich roth, giebt Wasser und Schwefelsäure. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt sie sich schwarz und entbindet etwas schweflichte Säure und Naphthalin; allein der kohlige Rückstand, wenn gleich er bis zur Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinsäure, welche man mittelst Wasser ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallisirte Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie ist sehr zerfließlich und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löst sie sich auf.

3275. Schwefelnaphthalinsäure Salze (Sulphonaphthalates.) Sie sind alle im Wasser löslich und die meisten lösen sich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bitterfast metallischen Geschmack, entzünden sich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren sie ihr Krystallisationswasser, liefern dann Naphthalin und zuletzt schweflichte Säure und Kohlensäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmasse zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Basis und der zur Zersetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann diese Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Basis zu sättigen, dann zur Trockne abjudampfen und den Rückstand durch Alkohol zu behandeln, der das schwefelnaphthalinsäure Salz auflöst und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinsäures Kali. Es krystallisirt in zarten perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

deln. An der Luft verändert es sich nicht, ist wenig löslich im Wasser und erleidet durch Kochen seiner Auflösung keine Veränderung. Während des Abdampfens efflorescirt es über den Rand des Gefäßes heraus.

Schwefelnaphthalinsäures Kali. Es gleicht dem vorhergehenden; sein metallischer Geschmack, aber ist noch ausgezeichneter als der anderer schwefelnaphthalinsaurer Salze oder selbst als der der Säure.

Schwefelnaphthalinsäures Ammoniak. Es krystallisirt in zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln; während des Abdampfens wird es sauer; erhitzt man es, so geräth es in Fluß, verkohlt und entzündet sich und hinterläßt nach dem Verbrennen eine Kohle, welche saures schwefelsaures Ammoniak enthält.

Schwefelnaphthalinsaurer Baryt. Es existiren, wie bereits oben erwähnt worden, zwei Barytsalze. Das leicht lösliche krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten in äußerst feinen Nadeln; durch Erkalten einer heißen Auflösung erstarrt es zu einer körnigen weichen Masse. An der Luft ist es unveränderlich; erhitzt man es aber, so entzündet es sich und brennt mit heller rußender Flamme. Bei der Destillation gibt es kein Wasser und kann bis auf 260° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Steigert man die Temperatur noch höher, so sublimirt sich anfangs etwas Naphthalin, dann eine theerartige Substanz, begleitet von Kohlensäure und schweflichter Säure und es bleibt in der Retorte schwefelsaurer Baryt, Schwefelbarium nebst Kohle zurück. Im Wasser und im Alkohol löst es sich leicht auf, ist aber im Aether unlöslich. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, ebenso wenig wie Königswasser von mittlerer Stärke.

Faraday, Liebig und Wöhler haben dieses Salz analysirt und folgende Resultate erhalten.

	Faraday.	Liebig u. Wöhler.
Baryt	27,57	26,58
Schwefelsäure .	30,17	27,81
Kohlenstoff . .	41,90	43,40
Wasserstoff . .	2,87	2,86
	<hr/> 102,51	<hr/> 100,65

Wahrscheinlich ist die Schwefelnaphthalinsäure der Benzolgeschwefelsäure ähnlich und hat die Formel $C^{10}H^{14}S^2O^5$. In diesem Falle würde das fragliche Barytsalz enthalten

1 At. Baryt	27,5
40 At. Kohlenstoff	44,0
14 At. Wasserstoff	2,5
1 At. Unterschwefelsäure .	26,0
	<hr/> 100,0

Dieser Gegenstand erheischt neue Untersuchungen, mit denen Mitscherlich sich beschäftigt.

Der minder im Wasser auflösliche schwefelnaphthalinsäure Baryt läßt sich leichter als der vorhergehende in regelmäßigen Krystallen darstellen; man braucht nur die Flüssigkeit, welche man durch Auslaugen mit heißem Wasser erhält, abzdampfen; allein diese Methode liefert wenig. Etwas mehr erhält man, wenn man das Naphthalin in seinem doppelten Volum Schwefelsäure auflöst und diese Gemenge so stark erhitzt, als es dasselbe, ohne sich zu schwärzen, vertragen kann; hierauf wird die Auflösung mit Wasser und kohlensaurem Baryt behandelt. Dieses Salz bildet kleine farblose prismatische Krystalle, welche fast ganz geschmacklos sind. Vom Vorhergehenden unterscheidet es sich nicht nur durch seine geringere Löslichkeit, sondern auch dadurch, daß es nicht mit Flamme brennt, wenn man es an der Luft erhitzt; es fängt Feuer und glimmt wie Schwamm. Es ist in der Wärme löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Der Alkohol löst nur wenig davon auf. Im Feuer liefert es dieselben Produkte wie das vorige.

Schwefelnaphthalinsaurer Strontian. Er krystallisirt, ist an der Luft unveränderlich und brennt mit Flamme, die nicht roth gefärbt ist.

Schwefelnaphthalinsaurer Kalk. Dieses Salz krystallisirt sehr schwierig.

Schwefelnaphthalinsäure Magnesia. Sie setzt sich unter günstigen Umständen in regelmäßigen Krystallen ab.

Außerdem bildet die Schwefelnaphthalinsäure krystallisirbare Salze mit Manganorydul und Zink-, Blei-, Nickel- und Kupfer-Oxyd. Sie löst das Quecksilber-

oxydul auf und diese Auflösung trocknet zu einer salzigen weißen Masse ein, welche zersetzt wird, wenn man sie durch Wasser oder Alkohol behandelt, wodurch ein gelbes basisches Salz zu Boden fällt. Ferner löst sie auch das Quecksilberoxyd auf und giebt mit ihm ein gelbliches zerfließbares Salz. Auch das Silberoxyd löst sie auf; die gesättigte Auflösung ist braun und fast neutral; dem freiwilligen Verdampfen überlassen, giebt sie ein krystallisiertes farbloses und glänzendes Salz, das an der Luft sich nicht verändert. Kocht man die wässerige Auflösung dieses Salzes, so färbt sie sich dunkel, und setzt eine unlösliche schwarze Masse ab, während die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen ein gelbes noch nicht näher untersuchtes Salz liefert.

Paranaphthalin. (Paranaphthaline.)

J. Dumas u. Laurent, Ann. de Ch. et Ph. L, 187. u. Schw. Seidels J. LXVI, 73. — Reichenbach, Pogg. Ann. XXVIII, 498.

3275 b. Das Paranaphthalin ist ein steter Begleiter des Naphthalins im Steinkohlentheer. Man bereitet es wie das Naphthalin, indem man diesen Theer destillirt; diese Destillation wird in vier verschiedene Zeiträume abgetheilt, wodurch man verschiedene Produkte erhält.

Das erste Produkt ist eine ölige Substanz, welche noch viel reines Naphthalin liefert.

Das zweite Produkt ist ebenfalls ölig, es giebt aber zugleich Naphthalin und Paranaphthalin, welche beide man durch Alkohol voneinander scheiden kann.

Das dritte Produkt ist flebrig; es enthält fast nur Paranaphthalin, allein dieses ist durch eine flebrige Substanz verunreinigt, welche nur sehr schwierig davon abgeschieden werden kann.

Das letzte Produkt endlich unterscheidet sich vom vorigen nur dadurch, daß es noch eine röthlichgelbe Substanz enthält, welche sich am Ende aller Destillation dieser Art zeigt.

Um das Paranaphthalin aus dem zweiten dieser Produkte abzuscheiden, darf man es nur bis auf 10° unter Null erkälten; es setzt sich dasselbe dann in krystallinischen Körnern

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Rest der öligen Substanz, so wie das Naphthalin auflöst und dagegen fast alles Paranaphthalin zurückläßt. Man destillirt dieses sodann zwei bis dreimal, und erhält es so ganz rein. 22

Das dritte und vierte Produkt werden verschieden behandelt. Man löst sie in der kleinst möglichen Menge Terpentinöl auf und setzt die Auflösung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht durch Pressen zwischen Leinwand von dem Lösungsmittel gesondert werden. Man wäscht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Destillation.

Das also gereinigte Paranaphthalin schmilzt erst bei 180° , während das Naphthalin bei 79° flüssig wird. Es kocht erst bei einer Temperatur, welche 300° übersteigt, während das Naphthalin schon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,752.

Das Paranaphthalin ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum im Alkohol, selbst im kochenden nicht auf und unterscheidet sich dadurch vom Naphthalin, welches sich reichlich im warmen Weingeist auflöst. 23

Der Aether verhält sich wie der Alkohol. Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist das Terpentinöl.

Die Schwefelsäure löst das Paranaphthalin auf und färbt sich dadurch schmutzig grün.

Die Salpetersäure greift es an, und es bildet sich eine Menge salpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückstand bleibt, der sich wenigstens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des Paranaphthalins ist sehr merkwürdig, denn sie ist der des Naphthalins ganz gleich; bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräsentiren. Diese Verdichtung stimmt auch ganz mit dem Unterschiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwischen beiden Substanzen existirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin besitzt, ist auch mehr verdichtet als dieses, oder mit andern

Worten, sein Dampf hat ein größeres spezifisches Gewicht. Dieses Verhältniß zwischen Flüchtigkeit und Kondensation der Atome scheint ziemlich allgemein statt zu finden. *)

Idrialin. (Idrialine).

Papssé, Ann. de Chim. IXC, 201. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. L, 193 u. Schweigg. Seidels J. LXVI, 73.

3276. Ich bin genöthigt, aus Mangel an hinreichender Auskunft eine von Papssé beobachtete Substanz hierher zu stellen, welche mir dem Paranaphthalin ganz ähnlich zu seyn schien.

Diese Substanz wird aus einem steinkohlen-ähnlichen Mineral aus den Quecksilberminen von Idria gewonnen. Seine braune Farbe, und die Produkte die es bei der Destillation liefert, lassen es übrigens leicht von der Steinkohle unterscheiden. Um das Idrialin daraus abzuscheiden, zerstoßt man es, bringt es in eine tubulirte Retorte, deren fast senkrecht gestellter Hals in ein langes und enges Probirglas hineinreicht; in die Retorte läßt man nun einen Strom Kohlen Säure gehen. Erhitzt man jene allmählig, so schmilzt das Mineral, kocht endlich und liefert Quecksilberdämpfe und bald erscheint viel Idrialin in Form sehr leichter Blättchen. Setzt man die Operation so lange fort, bis die Retorte schmilzt, so entbindet sich auch fortwährend noch Idrialin, ohne daß die geringste Spur von Bitumen, Del oder Wasser erscheint.

Um das Idrialin vom Quecksilber zu reinigen, welches sich in den Flocken desselben fein zertheilt findet, löst man es in ganz reinem kochenden Terpentinöl auf. Beim Erkalten setzt sich das Idrialin so schnell ab, daß die Flüssigkeit beinahe augenblicklich erstarrt. Es kann sodann durch Filtriren und Pressen zwischen doppeltem Fließpapier vom Del abgesondert werden.

Das Idrialin ist, wie bereits erwähnt, flüchtig, allein verändert sich leicht, denn wenn man es destillirt, verliert

*) Reichenbach hält das Paranaphthalin für keine eigenthümliche Substanz, sondern glaubt, es sey ein unrcines Naphthalin. (Pogg. Ann. XXVIII, 506.)


es wenigstens neun Zehntel am Gewichte, selbst wenn man im luftleeren Raum operirt. Im Wasser ist das Idrialin unlöslich und löst sich kaum im kochenden Alkohol und Aether. Das einzige Lösungsmittel dafür ist kochendes Terpentinöl.

Die Schwefelsäure äußert eine äußerst merkwürdige Wirkung auf dasselbe und schon die geringsten Spuren dieser Substanz können durch sie entdeckt werden. Erhitzt man nämlich Idrialin damit, so wird es von dieser Säure aufgelöst, welche sich schön indigblau dadurch färbt.

Die Zusammensetzung des Idrialins wird durch 3 Atome Kohlenstoff und 1 At Wasserstoff repräsentirt, wenn anders die Analyse, welche mit einer kleinen Menge angestellt worden, als genau betrachtet werden kann.

Diese Substanz ist schon gebildet in dem Quecksilbererz vorhanden; dieß beweist die Leichtigkeit, mit der sie sich ganz rein daraus entbindet, und auch weil das Terpentinöl oder der Alkohol eine gewisse Menge davon auflöst, wenn man das pulverisirte Mineral in der Wärme damit behandelt.

Noch kennen wir diese Substanz nicht genau genug, was von der Seltenheit des Minerals herrührt, aus welchem diese Substanz gewonnen wird, denn ich hatte davon nur sehr wenig zu meinen Versuchen. Es scheint sogar, daß dieses Mineral in den Gruben zu Idia nicht mehr vorkommt, und wahrscheinlich früher nur einige unbedeutende Reste gebildet hat.





Kapitel X.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Quecksilbers auf den Alkohol; Knallsaure Salze (Fulminates); Knallsäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikshanks, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendas. XVIII, 259. — Fourcroy und Berthollet, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagenmann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Rept. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Lussac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. Z. XLI, 179. — Hubert; Pelissier u. Gay-Lussac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Knallquecks. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Quecksilbers mit Alkohol und Salpetersäure zusammen, so bilden sich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Quecksilbersalze, die man Knallsaure Salze genannt hat. Diese enthalten eine besondere Säure, welche Knallsäure genannt wurde. Obgleich die Analyse lehrte, daß die Knallsäure durch Cyan und Sauerstoff repräsentirt wird, weshalb sie eine Art Cyansäure ist, so ist doch wünschenswerth, daß die Chemiker diesen Namen beibehalten, weil er an die schreckliche Gefahr erinnert, der man sowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieser Körper ausgesetzt ist, und die bereits so manches Opfer schon forderten.

Das Knallquecksilber wurde von Howard zuerst dargestellt, dessen schöne Untersuchungen über die Meteorsteine und die Raffinirung des Zuckers das Interesse der Naturforscher sowohl, als der Techniker so lebhaft in Anspruch nahmen.

Diese Körper waren früher nur unvollkommen analysirt worden, als Liebig zuerst darlegte, daß sie alle eine eigenthümliche Säure gemeinschaftlich enthalten, welche als die Ursache ihrer explosirenden Eigenschaft angesehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Lussac und Liebig die Natur derselben durch sehr genaue Analysen näher bestimmt.

Es ergab sich daraus, daß die knallsauren Salze eine Säure enthalten, die nicht isolirt dargestellt werden kann, deren Zusammensetzung aber sich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenstoff . . .	153,04	35,5
2 At. Stickstoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	23,4
	<hr/> 430,06	<hr/> 100,0

oder auch durch

2 At. Cyan . . .	330,06	76,6
1 At. Sauerstoff . . .	100,00	23,4
	<hr/> 430,06	<hr/> 100,0

Diese Säure ist also isomerisch mit der eigentlichen Cyan Säure, allein ihrem Verhalten nach ist sie gänzlich verschieden von dieser.

Bis jetzt waren alle Versuche zur Darstellung sowohl der reinen als der hydratischen Knallsäure vergebens. Wenn man sie aus ihren Verbindungen mit Basen abzuscheiden sucht, so vereinigen sich ihre Elemente in andern Verhältnissen, oder verbinden sich mit den Bestandtheilen des Wassers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Blausäure und Ammoniak, welches Resultat sich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten sauerstoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist. Die Wasserstoffsäuren liefern neue Säuren, welche aus Cyan und dem electronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zusammengesetzt sind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwasserstoffsäure Blausäure und es bleibt in der Flüssigkeit ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, dessen Verhalten aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Der Schwefelwasserstoff erzeugt keine Blausäure, aber eine saure

Das Wasser, die Schwefelsäure und ein Del verdampfen. Sobald dieses Letztere, welches das Paraffin enthält, verdickt, fängt man es besonders auf und behandelt es mit Neuze mit Schwefelsäure, Alkohol etc. Ist diese Verbindung nicht ganz farblos, so läßt man sie erstarren und behandelt sie mit konzentrierter Schwefelsäure; um sie dann vollständig zu klären, läßt man sie sehr lange ruhig in der Wärme stehen.

Dieses Verfahren ist freilich sehr langwierig und umständlich. Das Paraffin verdiente sehr gründlich untersucht werden; allein man müßte dann große Quantitäten zur Untersuchung verwenden.

Das Paraffin könnte statt des Waxes zur Fabrikation von Kerzen verwendet werden, wenn es leicht und wohlfeil in großer Menge darzustellen wäre.

Das Paraffin scheint in einer Substanz vorzukommen, welche unter dem Namen Erdwachs (Ozokerit) von der Natur bekannt ist und von Magnus untersucht worden ist.

Laurent erhielt diesen Stoff auch bei der Destillation bituminöser Schiefer. Diese geben ein braunes flüssiges; angenehm riechendes Del, welches, nachdem es rektifizirt und der Kälte ausgesetzt wird, weißglänzende Schüppchen absetzt; man sammelt diese Krystalle und preßt sie zwischen Faserpapier aus. Durch das Pressen geben sie eine zusammenhängende durchscheinende Masse, welche weiß wie Wachs ist; man reinigt diese Substanz mittelst Alkohol und Aether und erhält so endlich sehr reines Paraffin.

Eupion.

Reichenbach, Schweigg.-Seidels J. LXII, 129 u. LXVI, 318.

3279. Diese neue, ebenfalls von Reichenbach entdeckte Substanz existirt in mehreren Produkten, welche Paraffin liefern, aber es läßt sich nicht aus allen gleich vorthellhaft darstellen.

Das Eupion ist noch bei -20°C : flüssig, farblos und geruchlos, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft unverderblich, leitet die Elektrizität nicht und reagirt weder auf Ammoniak noch Kurkumapapier. Es kocht bei 169°C . und ver-

löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisiert es mehreremal um; es bildet dann kleine dendrische weiße Krystalle, die Seidenglanz zeigen und sich weich anfühlen. Durch Abzuehen der sauren sowohl, als der von den verschiedenen Krystallisationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieses Salzes.

Das Knallquecksilber detonirt, wenn es bis auf 136° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerst gewaltsam; ebenso bewirkt der elektrische Funke oder die Funken eines Feuerstahls die Detonation. Dasselbe erfolgt auch durch den bloßen Kontakt mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion entbindet sich Kohlensäure und Stickstoffgas, und wenn das Salz feucht ist, so entbindet sich auch etwas Ammoniak. Howard versuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Explosion geht so schnell vor sich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinausgeschleudert werden kann. Diese Erscheinung zeigt sich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallquecksilber hat die Formel $\text{Hg O, C}^4 \text{Az}^2 \text{O}$ und ist demnach zusammengesetzt aus

4 At. Kohlenstoff	• •	153,04	8,6
2 At. Stickstoff	: •	177,02	9,8
2 At. Sauerstoff	: •	200,00	11,1
1 At. Quecksilber	: •	1265,80	70,5
		1795,86	100,0

Aus dieser Formel ergibt sich, daß, wenn diese Substanz detonirt, sich nur zwei Volume Kohlensäure und zwei Volume Stickstoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenstoff müssen als Rückstand bleiben; das Quecksilber selbst geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gasen fort.

Ein Gramm dieses knallsauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlensäure oder Stickstoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerstand gemessen, geben. Im Explosionsmomente nehmen diese ausgedehnten Gase wenigstens den doppelten Raum ein. Der Quecksilberdampf, der ebenfalls Gas ist, bildet genau ein eben so großes Volum als die sich entbindenden permanenten Gase, demnach liefert also dieses knallsaure Salz

ßerordentlich an, löst sich aber darin nicht in einer Temperatur unter 100° auf, dagegen sehr leicht und vollständig im Siedepunkt des Eupions. Die Auflösung trocknet nicht der Luft, bringt man sie aber auf eine Glastafel und stellt diese auf den Ofen, so wird sie bald ganz zähflüssig, zieht sich in Fäden und trocknet zuletzt. Das Hautschuf bleibt nun als ein spröder Firniß zurück, der sich in kleinen Schuppen gleich getrocknetem Gummi oder Harz vom Glase abschälen läßt.

Folgende Körper wirken auf das Eupion nicht ein: die konzentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, die Salzsäure; die Essigsäure, Sauerfleesäure, Weinsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure; das Kalium, Kalihydrat, Natriumhydrat; die Auflösungen von Kali, Kalk, Baryt und Strontian; das flüssige Ammoniak, die kohlensauren Alkalien, das rothe Bleioryd, das rothe Quecksilberoryd, das Manganoxyd, das Kupferoryd und das doppeltchromsaure Kali.

Noch hat man keine gute Analyse vom Eupion; es wurde zwar in meinem Laboratorium eine davon gemacht, allein das angewandte Eupion war vielleicht nicht rein.

Man erhält das Eupion, indem man in einer eisernen Retorte rohen und frischen thierischen Theer aus Fleisch, Knochen, alten Schuhen oder Horn destillirt. Von 8 Litern destillirt man nur fünf ab. Man unterwirft nun dieses Produkt einer zweiten Destillation und zieht nur drei Liter davon ab, welche man sorgfältig portionenweise mit einem halben Kilogramm Schwefelsäure schüttelt. Man erhält so eine rothe Auflösung und ein feines durchsichtiges Liquidum von hellgelber Farbe, das man absondert. Dieses wird nun in einer Retorte mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure gemischt und drei Viertel davon abdestillirt. Das farblose Produkt wäscht man mit Aepfelalilauge und sondert, nachdem man es eine Zeitlang zerirt hat, das Del ab und mischt es wiederholt mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelsäure. Man destillirt es aufs Neue, wäscht es dann mit heißer Kalilauge und dekantirt es.

Hierauf destillirt man es sehr langsam mit reinem Wasser, bis drei Viertel davon in die Vorlage gegangen sind;

Eisen auf Bronze stößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man sich noch sicher darauf verlassen, daß jeder Schlag die Explosion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eisen auf Blei und gar nicht mit Eisen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es sich noch, allein die Stoffe reihen sich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eisen auf Holz oder auf Marmor. Das krystallisirte knallsaure Salz detonirt leichter als das pulverisirte.

Mit fünf Prozenten Wasser befeuchtet, verliert das knallsaure Quecksilber viel von seiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eisens gegen Eisen; allein es ist nur der gestoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt sich keine Flamme und die Entzündung verbreitet sich nicht bis zu den nächsten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derselbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, so verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Wasser angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Wasser entzündet sich das knallsaure Salz noch schwieriger; es verschwindet aber durch den Stoß des Eisens auf Eisen, allein ohne Flamme und Geräusch.

Mit dreißig Prozent Wasser erleidet es nur höchst selten Detonation; sie findet nur zuweilen statt unter der hölzernen Reibkeule, wenn sie auf Marmor bewegt wird, wovon man bei Bereitung der Zündhütchen das knallsaure Salz reibt. Diese Detonation ist sehr beschränkt und kann selbst für den Arbeiter, der den Läufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher schon erwähnt worden, das Knallquecksilber wirkt im Explosionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußstahl, mit denen man dieses Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kupfernen Hütchen festpreßt, sind durch die von Zeit zu Zeit sich ereignenden Explosionen ganz gefurcht, obschon die Gase leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde sonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerstört werden.

Wir lassen hier einige Resultate folgen, welche aus Versuchen hervorgegangen sind, die die Ausmittlung der Explosionseffecte dieses Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen desselben auf dem Boden eines Fasses entzündet, schlugen ein Loch hinein, das so groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen rissen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, rissen dasselbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubikmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Explosion des darin befindlichen Knallquecksilbers gesprengt.

25 Grammen Knallquecksilber, das an offener Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die sich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein sogenanntes Lauffeuer von Knallquecksilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt ist, so wird dieses fortgeschleudert, ohne sich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerst, so macht dieß bald das Knallquecksilber detoniren, welches letztere dann den Rest des Pulvers zerstreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu lassen. Diese Effecte beweisen, wie schnell das Knallquecksilber detonirt und geben eine Art von Maasstab dafür.

Die durch die Explosion des Knallquecksilbers entwickelte Expansivkraft ist bedeutend größer als die des besten Pulvers. Man hat sich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferstück Knallquecksilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Diese verschiedenen Versuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieser Explosionen, welche bereits mehrere Fabriken, die sich in Frankreich mit der Verfertigung

rosenrothes Pulver erscheinen. Das Ammoniak löst das Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieses Alkali das Kreosot und kann nur schwierig davon geschieden werden.

Das Kreosot löst viele Salze auf; einige schon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Einige werden reduziert, allein die meisten sondern sich beim Erkalten in Krystallen ab, wie z. B. das essigsaure Kali, Natron, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalks und Zinns. Es reduziert das essigsaure und salpetersaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenstoff, das Eupion, die Bergnaphtha und der Essigäther mischen sich in allen Verhältnissen mit ihm.

Das Paraffin, obschon es gleichen Ursprung hat, zeigt wenig Verwandtschaft zum Kreosot; es löst sich darin erst dann um so leichter auf, je mehr letzteres Eupion enthält und das aufgelöste Paraffinquantum steht im geraden Verhältniß zum Eupiongehalt.

Von allen organischen Substanzen lösen sich die Harze und die Farbstoffe am besten im Kreosot auf, und zwar selbst in der Kälte löst es sie gänzlich auf. Mit Cochenille liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orseille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflösung. Mit Indigo in Berührung, löst es seinen Farbstoff, welcher sich durch Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fallen läßt. Das Kreosot löst nur sehr wenig Kautschuk in der Siedhitze auf, unterscheidet sich daher wesentlich vom Eupion, welches diesen letztern Körper sehr leicht auflöst.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenschaften des Kreosots sind unbezweifelt die merkwürdigsten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, flocculirt dieses auf der Stelle. Gießt man in eine wässrige verdünnte Eiweißlösung nur einen einzigen Tropfen Kreosot, so wird dieser sogleich durch weißgeronnene Eiweißhäutchen eingehüllt.

Bringt man frisches Fleisch in eine Kreosotauflösung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, so

kann man es der Sonnenhitze aussetzen, ohne daß es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleisch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fische können auch auf dieselbe Weise konservirt werden. Da nun die brenzliche Holzsäure und das Theerwasser denselben Effect hervorbringen, so kann auch kein Zweifel mehr darüber seyn, daß eigentlich das Kreosot das fäulnißwidrige Mittel dieser Flüssigkeiten sowohl als des Rauches ist.

Das Kreosot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieses Gerinnen findet auf der Stelle statt, wenn die beiden Flüssigkeiten konzentriert sind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Wasser verdünnt ist. Der von andern Substanzen wohl gereinigte thierische Faserstoff wird durch das Kreosot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieser Substanz auf den thierischen Organismus ist besonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentriertes Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis. Insekten und Fische in eine Kreosotauslösung getaucht, sterben schnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn sie mit dieser Auflösung begossen werden. Die giftige Wirkung ist wahrscheinlich derselben Eigenschaft zuzuschreiben, welche das Kreosot fähig macht das Fleisch gegen Fäulniß zu schützen; es macht das Eiweiß der thierischen Flüssigkeiten oder des Zellgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann sehr gut den Theer, die brenzliche Holzsäure, Dippels thierisches Del und das brenzliche Wasser beim medizinischen Gebrauch ersetzen. Man hat in Deutschland die Anwendung des Kreosots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüsse, gegen gewisse Geschwüre und selbst gegen den Brustkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angestellten Versuche haben jedoch nicht ganz den erwünschten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei diesen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieses neuen Mittels die höchste Vorsicht nothwendig.

*) Reichenbach hierüber in Schweigg. • Eridels Journ. LXVIII, 57.
Dumas Handbuch V.

5282. Man hat zur Bereitung des Kreosots zwei verschiedene Verfahungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzsäure und nach der andern aus dem Theer ausgeschieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beschreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieser Substanz liefert und die Darstellung daraus leichter ist. Beide Methoden unterscheiden sich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man destillirt den Holztheer in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Konsistenz des schwarzen Pechs angenommen hat. Es ist rathlich, die Operation lieber früher als später zu beendigen, weil sonst vom Rückstand, der sich aufs Neue verkohlt, in die destillirte Flüssigkeit wieder brenzliche Produkte von derselben Beschaffenheit übergehen würden, als man daraus absondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit enthält Del, saures und brenzlich Wasser; das letztere wird weggegossen.

Das dekantirte Del wird aufs Neue in gläsernen Retorten destillirt und auch hierbei darf die Destillation nicht so weit getrieben werden, daß der Rückstand trocken wird; das saure Wasser, was sich wieder in der Vorlage sammelt, wird wieder weggegossen. Bei diesen beiden Destillationen ist das bei niedriger Temperatur übergehende Del leicht. Sein spezifisches Gewicht nimmt aber bei steigenden Hitzgraden zu. Man nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Del von selbst im Wasser zu Boden sinkt, denn alles darauf schwimmende enthält wenig Kreosot; es besteht aus viel Eupion und verschiedenen andern leichtern Substanzen, welche jenes wieder verunreinigen; diese obere Schicht muß also weggegeben werden.

Das Theeröl, welches schwerer als Wasser, ist bläulichgelb; es bräunt sich an der Luft; sein Geruch ist unangenehm, sein Geschmack sauer, ägend, süßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlensaures Kali hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet; hierauf dekantirt man es, um es von der erhaltenen Auflösung des essigsauren Kalis abzuscheiden, und destillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Destillation wird nicht bis zur Trockne

fortgesezt und alle zuerst übergehenden, auf dem Wasser schwimmenden Produkte werden weggegossen.

Man löst das Del in einer Aetzkaliauflösung von 1,12 sp. G. auf. Es entbindet sich viel Wärme; ein Antheil, bestehend aus Cupion und mehreren Delen, löst sich nicht auf und schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkalische Auflösung wird in eine offene Schale gegossen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie absorbiert nun schnell eine große Menge Sauerstoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Substanz wird größtentheils durch diese Absorption zersetzt, und dann bräunt sich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft statt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Del frei geworden.

Man destillirt es mit Wasser, dem man etwas Aetzkali zufügt. Da das Wasser einen Theil Kreosot auflöst, so muß man, um einen allzugroßen Verlust zu vermeiden, das bei der Destillation übergehende Wasser von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Wasser beständig im Kochen, allein demungeachtet schreitet die Destillation langsam vorwärts, weil das Kreosot bei 100° C. nur schwach verdunstet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obschon man noch viel Del in der Retorte sieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man stärker feuert. Nun muß die Destillation unterbrochen werden. Der Rückstand enthält Picamar, eine kleine Menge dieses Körper mit Kali verbunden, schwefelsaures und etwas effigsaures Kali, nebst dem braunen Stoff.

Man scheidet das destillirte Del vom Wasser, das mit ihm zugleich übergegangen ist, und löst es zu zweiten Mal in einer Kalilösung von 1,12 sp. Gew. Es bleibt nun auf's Neue eine namhafte Menge leichten Dels zurück, das sich nicht auflöst; dieß besteht noch aus Cupion mit verschiedenen öligen Produkten gemischt; man setzt es bei Seite. Man erhitzt nun langsam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt sich nun auf's Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelsäure zugefetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberschuß, damit das

Del selbst etwas davon absorbire; hierauf wäscht man dieses wiederholt mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist.

Man wiederholt die Destillation mit Wasser, dem man dieses Mal kein Kali, sondern etwas Phosphorsäure zusetzt, um etwas Ammoniak wegzuschaffen, welches noch vom Del zurückgehalten wird.

Hierauf löst man das Del zum dritten Mal in Aethylalkohol auf. Wenn die angegebene Vorsichtsmaßregel gehörig beobachtet worden ist, so verbinden sich beide Körper, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man das Gemisch nun an der Luft, so wird es nicht mehr braun und färbt sich bloß etwas schwach röthlich.

In diesem Zustand ist das Kreosot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu medizinischem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzustellen, darf man es bloß mit Wasser noch destilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratisch geworden ist, rectificiren. Es geht anfänglich viel Wasser in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht gesteigert worden ist; nach und nach wird es weniger, dann verschwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreosot über. Die ersten Produkte werden weggeschüttet, und das Kreosot wird erst aufgefangen, wenn es allein überdestillirt und der Siedepunkt bis auf 205° C. steigt. Man könnte dieses letztere Produkt noch reiner darstellen, wenn man es noch einmal rectificirte und die Dämpfe über Chlorcalcium streichen ließe.

Es ist dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darstellung des Kreosots anwendet; man sieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade schwierig auszuführen ist, aber sehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenschaften dieses Körpers besser kennen gelernt haben wird. *)

*) Das Kreosot wird bereits von verschiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem sich mehrere Chemiker mit der Bereitung desselben beschäftigen, und gewiß die Bereitungsart vereinfacht haben werden. Das erste in den Handel gekommene Kreosot verdankt man dem berühmten Entdecker desselben selbst, dem es an seinen großartigen Holzverkohlungsanstalten in Blansko in Mähren, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, und

3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser trotz aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	<hr/> 100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14}H^9$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um so mehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittafall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aethylalkoholauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aethylalkoholauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankeinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

Del selbst etwas davon absorbire; hierauf wäscht man dieses wiederholt mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist.

Man wiederholt die Destillation mit Wasser, dem man dieses Mal kein Kali, sondern etwas Phosphorsäure zusetzt, um etwas Ammoniak wegzuschaffen, welches noch vom Del zurückgehalten wird.

Hierauf löst man das Del zum dritten Mal in Aethylalkohol auf. Wenn die angegebene Vorsichtsmaßregel gehörig beobachtet worden ist, so verbinden sich beide Körper, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man das Gemisch nun an der Luft, so wird es nicht mehr braun und färbt sich bloß etwas schwach röthlich.

In diesem Zustand ist das Kreosot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu medizinischem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzustellen, darf man es bloß mit Wasser noch destilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratisch geworden ist, rektifiziren. Es geht anfänglich viel Wasser in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht gesteigert worden ist; nach und nach wird es weniger, dann verschwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreosot über. Die ersten Produkte werden weggeschüttet, und das Kreosot wird erst aufgefangen, wenn es allein überdestillirt und der Siedepunkt bis auf 205° C. steigt. Man könnte dieses letztere Produkt noch reiner darstellen, wenn man es noch einmal rektifizierte und die Dämpfe über Chlorcalcium streichen ließe.

Es ist dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darstellung des Kreosots anwendet; man sieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade schwierig auszuführen ist, aber sehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenschaften dieses Körpers besser kennen gelernt haben wird. *)

*) Das Kreosot wird bereits von verschiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem sich mehrere Chemiker mit der Bereitung desselben beschäftigen, und gewiß die Bereitungsmethode vereinfacht haben werden. Das erste in den Handel gekommene Kreosot verdankt man dem berühmten Entdecker desselben selbst, dem es an seinen großartigen Holzverkohlungsanstalten in *Wien* in *Mähren*, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, daß

3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser trotz aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	<hr/> 100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14}H^9$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um so mehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aethylalkoholauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aethylalkoholauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankeinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I. 31 u. II. 61.)

Säure und es scheidet sich ein klares bräunliches Oel ab. Dieses wird nun zwei bis drei Mal mit Wasser destillirt, welches zuvor mit etwas Phosphorsäure angesäuert werden; hierauf destillirt man aufs Neue, ohne irgend einen Zusatz. Der also erhaltene Körper ist das Picamar.

Er ist fast farblos, klar, durchsichtig und hat die Konsistenz eines etwas dicken Oels; er fühlt sich wie Fett an, riecht schwach und eigenthümlich, jedoch nicht unangenehm. Sein charakteristischer Geschmack ist unerträglich bitter, brennend, dann etwas erfrischend wie der von Pfeffermünz. Sein specif. Gewicht ist 1,10 bei 20° C. Nach Reichenbach ist es der bittere Bestandtheil aller empyreumatischen Produkte.

Der Sauerstoff scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken. Die Mennig wird durch das Picamar zu Dryd und das Quecksilberoxyd ganz reducirt.

Das Chlor, das Brom und das Jod greifen dasselbe an und verändern es.

In der Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, und erst in einer Hitze von 150° zerfällt diese Auflösung.

Die Salpetersäure zerstört dasselbe; in Essigsäure löst es sich leicht auf. Reichenbach glaubt, der bittere Geschmack der gewöhnlichen Holzsäure rühre vom Picamar her.

Es bildet mit dem Kali krystallinische Verbindungen. Diese Krystalle sind in Alkohol beinahe unlöslich. Der schwache Alkohol löst in der Wärme viel von der Verbindung des Picamars mit Kali, welches sich durch Abkühlen in weißen Krystallen wieder daraus absondert.

Sind diese Krystalle nicht ganz rein, so färben sie sich nach und nach braun oder blau; sind sie sehr unrein, so werden sie fast indigblau.

Das Kali in dieser Verbindung ist nicht neutralisirt; es reagirt immer noch alkalisch. Der Kalk, das Natron, der Baryt und das Ammoniak verbinden sich ebenfalls mit diesem Körper.

Das Picamar löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Schwefeläther, Essigäther, Holzgeist und im Kreosot auf; es löst das Paraffin, den Asphalt und den Bernstein nicht auf.

Der Kautschuck löst sich darin mit Hilfe der Wärme auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus.

3285. Pittakall. Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung des unreinen Picamars oder selbst des Theeröls einige Tropfen Barytwasser, so färbt sich die Auflösung plötzlich schön blau und nimmt nach 5 Minuten sogar Indigo-farbe an. Diese Erscheinung rührt von der Anwesenheit einer blauen Substanz her, welche Reichenbach ebenfalls zuerst beschrieben hat.

Dieser Körper, der entweder flockig aus seinen Auflösungen niedergefallen oder durch Abdampfen gewonnen worden, vereinigt sich zu einer dunkelblauen, festen und spröden Masse wie der Indigo ist. Er nimmt auch wie dieser durch Reiben Kupferglanz an, dessen Farbe sich nach dem Grade der Reinheit ins Goldgelbe oder selbst ins Messinggelbe zieht. Der Goldglanz herrscht immer vor und fehlt nie, so daß alle Körper, auf welche man diese Substanz ausbreitet, vergoldet erscheinen.

Dieser Stoff ist geruch- und geschmacklos und wenig flüchtig. In der Hitze verkohlt er sich ohne nach Ammoniak zu riechen. Es löst sich nicht im Wasser, läßt sich aber in dieser Flüssigkeit so fein aufschlämmen, daß er durch die Filter dringt und die Flüssigkeit blau färbt.

An der Luft und im Lichte ist er unveränderlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure auf. Durch die Salpetersäure wird er zersetzt. Die Essigsäure löst viel davon auf; die saure Auflösung ist morgenroth gefärbt und wird wieder schön blau durch überschüssig zugesetztes Alkali. Das Pittakall ist nach Reichenbach auf Säuren und Alkalien ein noch empfindlicheres Reagens als das Lackmus.

Der Alkohol, Aether und das Cupion lösen dasselbe nicht auf. Mit essigsaurem Blei, Zinnchlorid, schwefelsaurem Kupferammoniak, essigsaurer Thonerde liefert es eine schöne blaue, ins Violette spielende Farbe. Dieser Körper könnte nach Reichenbachs Vermuthung vielleicht als Farbstoff angewendet werden.

Da die Destillation organischer Körper so eigenthümliche, bestimmt charakterisirte Produkte geliefert hat, so muß sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch diese Art des chemischen Prozesses erzeugte Substanzen richten.

Sie liefert verschiedene bekannte Substanzen, welche aufs Neue untersucht werden sollten, wie z. B. die Wachsubstanz und die realgarfarbige Substanz, welche Colin und Robiquet gegen das Ende der Destillation des Bernstein erhalten haben.

Zusatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beschriebenen, in den Destillationsprodukten organischer Körper vorkommenden eigenthümlichen Substanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Lther entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenschaft. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserhelle und farblose Flüssigkeit, welche das Licht so stark wie das Kreosot bricht. Sein Geruch ist stark, aber angenehm und fast aromatisch. Es schmeckt anfangs sehr schwach, nachher aber beissend und wird endlich fast unerträglich, bis diese Empfindung nach und nach spurlos wieder verschwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,713 Meter Barometerstand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückstand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verschwinden, ohne eine Spur zurückzulassen.

Das Kapnomor ist ein indifferenter Körper und reagirt weder für sich, noch in Weingeist oder in Wasser, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerstoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafteste Verwandtschaft. Mit Hilfe eines Deckes brennt es ruhig, aber mit ruhender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Mennig, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd wirken selbst, wenn sie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieses ein.

* ~~Kreuzer~~ und Schw. • Seidels S. I, 1.

Salpetersäure von 1,230 färbt es dunkelbraun und wird dabei gelb; stärkere von 1,450 erhitzt sich damit und färbt sich erst grün, dann braun; konzentrierte Salpetersäure braust unter Erhitzung und Ausstoßen von braunen Dämpfen heftig auf und färbt das Del unter Zersetzung klar braun.

Ehlor kalt durchgeleitet wird stark absorbiert, die Flüssigkeit erwärmt sich und es scheidet sich Wasser aus, wenn davon noch im Kapnomor enthalten ist. Das Ehlor selbst verändert sich in Salzsäure, die in Dämpfen fortgeht. Das Kapnomor wird dadurch in einen neuen öligen Körper umgebildet, der ungleich schwerer und dickflüssiger, ungefärbt und mit Wasser unlöslich ist. Ist das Kapnomor nur mit der geringsten Spur desjenigen Oels verunreinigt, dem das Pittasol seine Entstehung, so färbt es sich sogleich beim Eintritt der ersten Ehlorblasen violett und wird später gelb, wenn es allmählig mit Ehlor sättigt.

Brom und Jod wirken ebenfalls auf Kapnomor und verändern dasselbe, während sie aufgelöst werden.

Schwefel, Selen lösen sich mit Hilfe der Wärme, Phosphor aber schon in der Kälte darin auf.

Kalium und Natrium entwickeln, mit Kapnomor zusammengebracht, einige Bläschen; ersteres überzieht sich mit einer braunen Rinde, letzteres aber färbt sich nicht braun.

Schwefelsäure von 1,850 nimmt vom Kapnomor mehr als das eigene Gewicht auf, erwärmt sich dabei und bleibt trüb und unzerseht. Selbst mit etwas Wasser bis zu $\frac{1}{4}$ ihres Volums verdünnte Schwefelsäure löst noch Kapnomor auf. Die Verbindung gleicher Mengen Oels und Säure wird purpurroth und klar. Erhitzt man sie bis zum Sieden, so tritt Zersetzung ein und das Gemisch wird schwarz.

Vegetabilische Säuren zeigen keine besondere Reaction auf das Kapnomor.

Wasser löst nur wenig Kapnomor auf, und umgekehrt löst das Kapnomor auch etwas Wasser auf.

Kali wird weder im wasserfreien noch im hydratischen Zustand, selbst in der Siedhitze nicht vom Kapnomor aufgenommen, aber bei mehrtägiger Berührung mit demselben bilden sich braune Flocken, wie beim längern Liegen des Ka-

lium in Steinöl. Kalisalzen von jeder Konzentration wirken nicht auf das Kapnomor, welches ganz frei darin bleibt. Natrium wirkt wie Kali, nur erzeugt es als trocknes Hydrat die braunen Flocken weit langsamer.

Kalk- und Barythydrat reagiren weder kalt noch kochend auf das Kapnomor. Ebenso wenig wirkt Ammoniakflüssigkeit darauf ein.

Alkohol und Aether lösen das Kapnomor in jedem Verhältniß auf; selbst wasserhaltiger Weingeist ist noch ein gutes Lösungsmittel für dasselbe.

Sehr leicht lösen sich in Kapnomor: Terpentinöl, Kreosot, Kampher, Naphthalin, Paraffin, Stearin, Cholesterin und Myricin.

Mehrere Harze, wie Mastix, Benzoe, Guajak, Colophonium werden ebenfalls aufgelöst. Kautschuk wird kalt stark aufgeschwellt, löst sich aber in mehreren Oelen nicht darin auf; erhitzt man aber das Oel, so löst sich dasselbe in wenigen Minuten vollständig auf; wenn es vorher in kaltem Kapnomor aufgeschwellt worden; außerdem geht die Auflösung langsamer vor sich. Wird diese Kautschukauflösung auf eine Glasplatte gebracht und erhitzt, so verdampft das Lösungsmittel und das Kautschuk bleibt unverändert zurück. Wird das Kapnomor nicht ganz rein angewendet, so bleibt das Kautschuk beim Erhitzen der Lösung flebrig zurück, was von einem Reste eines nicht trocknenden Oels herrührt. Ohne Zweifel ist es daher vorzüglich das Kapnomor, welchem das Steinkohlenöl und alle empyreumatischen Oele ihre relative Auflösungskraft auf das Gedeihende verdanken.

Vereitung. Man rectificirt rohen Buchentheer oder andern Theer von der trocknen Destillation in der Weise, daß man die Destillation abbricht und diejenigen Theile, welche leichter als Wasser sind, absondert, und die andern, welche schwerer sind, in Arbeit nimmt. Man mengt diese so lange mit kohlensaurem Kali, als noch unter Umschütteln ein Aufbrausen erfolgt, wodurch die Essigsäure abgeschieden wird. Das Oel trennt man und mengt es mit kalter Aepfelsalzlauge von 1,20 sp. Gew., wobei man fleißig schüttelt und endlich

bulke abgesondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten Naphthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieses zu reinigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulösen und die Krystalle jedesmal zwischen Feinwand auszudrücken.

Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphthalinhaltige Del einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, noch mehr als zuvor von demselben liefert; ohne Zweifel verändert also das Chlor eines der Dele, welche das Naphthalin aufgelöst erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

5271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naphthalin, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction statt, das Gemenge erwärmt sich, es entbindet sich Bromwasserstoffsäure und ein öliges Produkt entsteht, welches nach Laurent ungefähr enthält:

		Durch den Versuch gefunden
40 At. Kohlenstoff . .	49,6	50,9
13 At. Wasserstoff . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Dieses Del ist offenbar ein Gemenge oder vielleicht eine Verbindung von zwei Körpern und sollte zur Formel $C^{40}H^{14}Br^2 + C^{40}H^{12}Br^4$ haben. Die erste dieser Verbindungen ist noch nicht für sich allein dargestellt worden; dagegen erhält man die zweite auf verschiedene Art leicht rein und krystallisiert, besonders wenn man das erwähnte Del destillirt. Man erhält Bromwasserstoffsäure, ein bromhaltiges Del, Kohle und gegen das Ende der Destillation die Krystalle der erwähnten Verbindung.

Diese Krystalle bilden sich noch leichter, wenn man Brom im Ueberschuße nach und nach auf Naphthalin einwirken läßt. Es findet ein starkes Aufbrausen statt, welches von Bromwasserstoffsäure herrührt, die sich entwickelt; die anfangs flüssig gewordene Masse erstarrt später. Löst man dieses Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher krystallisiren, so erhält man prismatische sechsseitige Nadeln. Nachdem es also gereinigt worden, ist es weiß, geruchlos, im

muß es zuvor auf Neue mit concentrirter Kalilauge 1,20 versetzt und anhaltend stark geschüttelt, dann g von der Lauge abgenommen und destillirt werden. Destillat erscheint jetzt farblos. Man mischt hierauf r tig und allmählig unter beständigem Umrühren ein g Volum mit dem Oele; es erhitzt sich dabei, kocht aber bräunt sich auch nicht, entwickelt kaum einige Spur schweflichter Säure und bleibt klar, färbt sich aber roth. Die vorhergehende Arbeit gut vollbracht, so löst sich d ohne allen Rückstand im Vitriolöl ohne Trübung, und nach einiger Zeit ein klares weißes Del auf der Ober des Gemisches abzusondern. Erschiene ein solches d so wäre es unreines Cupion, und ein Beweis, daß t handlung mit stufenweise schwächern Laugen unvollst vollbracht worden wäre. Die schwefelsaure Lösung lä einige Stunden stehen, bis sie kalt geworden und mi dann mit einer doppelten Menge Wasser. Sie er und trübt sich und scheidet nach der Klärung eine Menge Del aus, das darüber schwimmt, dann abgen und entfernt wird. Hierauf neutralisirt man die M mit Ammoniak, läßt sie ruhig sich klären, schöpft das I was sich ausscheidet, ab, und bringt sie klar in eine C terte zum Destilliren. Es geht erst ammoniakalisches ser über und eine kleine Menge Del, die man beide we ter. Darauf folgt die größere Menge fast reines I zuletzt wenn der Rückstand anfängt trocken zu werden. Bei verstärkter Hitze Del über, das an das Ammon gebunden war. Man sammelt dieses, löst es noch r einer Menge Vitriolöl auf, verdünnt es mit Wasser zührt mit Ammoniak, destillirt die Mischung, die n ammoniakalisches Wasser, aber kein darüber schwim z mehr liefert und treibt endlich von dem trocknen, poren sauren Ammoniak das gebundene Del für si g. Man wäscht es jetzt mit etwas Kalilauge und desti n zu drei Mal mit Wasser bei schwacher Siedhitz e. Man hat der Vorsicht, die Vorlage zu wechseln u n. Man hat zu endigen, wenn das übergehende L e. Man hat von 0,98 erreicht und in der Siedhitz 1

aus der mittelst Alkohol bereiteten Auflösung krystallisiren, so erhält man endlich eine reine Substanz, welche in Nadeln mit rhomboidaler Grundfläche krystallisirt. Sie gleicht übrigens dem Chloronaphthales, mit dem es auch der Zusammensetzung nach übereinstimmt; dagegen schmilzt sie erst bei 44° , weshalb man sie leicht von diesem wird scheiden können, vorausgesetzt, daß man es mit reinen Substanzen zu thun hat.

Ueberchloronaphthales. (Perchloronaphthalene.)

Behandelt man das vorhergehende, durch Einwirkung des Feuers erzeugte Produkt mit einem Strom trocknen Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur, so verbindet sich dieses Gas mit ihm, ohne daß sich Salzsäure dabei entbindet und bildet damit eine starre Verbindung, von welcher man jede Spur Del abscheidet, indem man sie mit etwas kaltem Aether wäscht. Wird der beim Waschen bleibende Rückstand in Aether aufgelöst, so krystallisirt er daraus wieder beim Erkalten in kleinen starkglänzenden Prismen mit rhomboidaler Basis.

Das Ueberchloronaphthales ist farblos, unlöslich im Wasser, wenig auflöslich im Alkohol, löst sich dagegen etwas mehr im Aether auf. Es schmilzt bei 141° und erstarrt wieder beim Erkalten zur blättrigen Masse. Man kann es destilliren, ohne daß es dadurch eine Veränderung erlitte. Gegen die Reagentien verhält es sich wie das Chloronaphthales.

Es enthält

40 At. Kohlenstoff	. 25,4
12 At. Wasserstoff	. 1,2
20 At. Chlor . . .	73,4
	<hr/> 100,0

Es besteht dasselbe sonach aus einem Atom Chlornaphthales und aus 16 Atomen Chlor.

3273. Chlornaphthalin. So nennen wir das feste Produkt, welches sich bildet, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt, ohne es jedoch zu erwärmen. Man erhält es anfangs unrein noch mit etwas Naphthalin oder mit einem in kaltem Aether leicht löslichen Del gemischt. Das starre Chlorid bleibt als weißes krystallinisches Pulver zurück; löst

Capitel XV.

Aetherisches Zitronenöl und Verbindung desselben.

Thenard, Mém. d'Arcueil, II, 32. — Th. v. Saussure, Ann. de Ch. et Ph., XIII, 259, — J. Dumas, Schweigg. Ed. J. LXVI, 99. — Blaudet, u. Sell, Pogg. Ann. XXIX, 141.

3286. Dieses Del, so wie die meisten derjenigen D
welche man aus den Früchten der Bäume von der Gat
Citrus gewinnt, wird gewöhnlich durch Auspressen der au
Schale der Zitronen gewonnen. Man reibt zu dem Ende
den gelben Theil der Schale, preßt dann das geriebene
schen zwei dicken und ebenen Glasplatten und sammelt
das abfließende Del. Man bereitet es auch, gleich den
sten übrigen ätherischen Oelen durch Destillation der Sch
mit Wasser. Das Produkt, je nachdem es auf die eine
andere Weise erhalten worden, besitzt etwas verschiedene E
schaften. Das durch Auspressen erhaltene Del riecht stet
feiner und angenehmer, dagegen aber ist es immer et
trübe und der Veränderung leicht unterworfen, wegen ei
Schleimgehaltes. Das durch Destillation erhaltene ist
kommen klar und der Veränderung nicht unterworfen.

Das Zitronenöl ist ein leicht flüssiges Liquidum von angenehmem Geruche nach Zitronen. Die gelbe Farbe, welche es anfänglich hat, verschwindet gänzlich, wenn es mehr Male mit Wasser rectificirt wird. Es kocht bei 174° C. In Sauerbranntwein und Sell geht schon bei 167° etwas über, erst bei 173° fängt es an wirklich zu kochen.

Das spez. Gewicht des reinen Oels ist 0,847 bei gewöhnlicher Del setzt, wenn man es in eine Kälte unter Null bringt, weiße Krystalle ab, die man noch kühlt; hat man es zuvor aber rectificirt, so bleib

Kommen klar und durchsichtig bei dieser Temperatur. Im kochenden Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf; 100 Th. Alkohol von 0,837 lösen bei 16° C. nur 14 Th. auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätherischen Ölen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; bei der Analyse fand ich es gerade wie das Terpentinenöl zusammengesetzt, nur mit dem Unterschiede, daß es halb so stark verestert ist. Es enthält sonach

20 At. Kohlenstoff . .	765,2	88,5
16 At. Wasserstoff . .	100,0	11,5
	<hr/>	<hr/>
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieselbe Zusammensetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht untersucht, scheint mir aber ebenso zusammengesetzt zu seyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl zwei isomerische Oele; das eine bildet mit Salzsäure eine krystallisirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bildet mit dieser Säure eine unkrystallisirbare Verbindung, welche der Alkohol zersezt. Das erste dieser Oele nennen sie Citronyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da zwischen diesen Substanzen und dem Benzoyl nicht die geringste Aehnlichkeit statt findet, so sind diese Benennungen verflücht, denn sie geben einen ganz falschen Begriff von den Beziehungen dieser Körper untereinander. Ich habe daher schon den Namen Citren für die Basis der krystallisirbaren Verbindung vorgeschlagen und werde hier auch diesen Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erst untersuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieser gleichen Zusammensetzung mit dem Terpentinenöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls ganz besonderes Interesse dar. Ich habe mehrere Male Versuche zu bestimmen gesucht, aber stets ohne Erfolg, denn das Oel verändert und färbt sich sehr auffallend bei der starken Erhitzung, welche zur Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes erforderlich ist, oder vielleicht auch durch die Vereinigung dieser hohen Temperatur und der im Ballon enthaltenen Luft. Uebrigens läßt die Zusammensetzung des künst-

gerade so viel Schwefelsäure als zur Fällung des Bariums erforderlich ist, und kochen dann die kochende Flüssigkeit unter dem Abstrichen der Luftpumpe über einem Gefäß mit Schwefelsäure.

Die Schwefelnaphthalinsäure ist eine farblose krystallinische harte und spröde Masse, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich sauer hinten nach metallisch schmeckt. Sie schmilzt noch unter 100° und krystallisiert wieder beim Erkalten.

In einem Destillirapparat noch stärker erhitzt, färbt sie sich roth, giebt Wasser und Schwefelsäure. Erhöht man die Temperatur noch weiter, so wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt sie sich schwarz und entbindet etwas schweflichte Säure und Naphthalin; allein der schmelzige Rückstand, wenn gleich er bei Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinsäure, welche man mittelst Wasser ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallinische Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie ist sehr zerfließlich und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löst sie sich auf.

3275. Schwefelnaphthalinsäure Salze (Sulphonaphthalates.) Sie sind alle im Wasser löslich und die meisten lösen sich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bitter fast metallischen Geschmack, entzünden sich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren sie ihr Krystallisationsvermögen, liefern dann Naphthalin und zuletzt schweflichte Säure und Kohlensäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmasse zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Basis und der zur Zersetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann diese Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Basis zu sättigen, dann zur Trockne abzdampfen und den Rückstand durch Alkohol zu behandeln, der das schwefelnaphthalinsäure Salz auflöst und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinsäures Kali. Es krystallisiert in garben perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

vollkommen klar und durchsichtig bei dieser Temperatur. Im wasserfreien Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf; aber 100 Th. Alkohol von 0,837 lösen bei 16° C. nur 14 Th. davon auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätherischen Ölen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; bei der Analyse fand ich es gerade wie das Terpentingöl zusammengesetzt, nur mit dem Unterschiede, daß es halb so stark verdichtet ist. Es enthält sonach

20 At. Kohlenstoff . .	765,2	88,5
16 At. Wasserstoff . .	100,0	11,5
	<hr/>	<hr/>
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieselbe Zusammensetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht untersucht, es scheint mir aber ebenso zusammengesetzt zu seyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl zwei isomerische Oele; das eine bildet mit Salzsäure eine krystallisirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bildet mit dieser Säure eine unkrystallisirbare Verbindung, welche der Alkohol zersezt. Das erste dieser Oele nennen sie Citronyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da aber zwischen diesen Substanzen und dem Benzoyl nicht die geringste Aehnlichkeit statt findet, so sind diese Benennungen verwerflich, denn sie geben einen ganz falschen Begriff von den Beziehungen dieser Körper untereinander. Ich habe vorher schon den Namen Citren für die Basis der krystallisirbaren Verbindung vorgeschlagen und werde hier auch diesen Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erst näher untersuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieser gleichen Zusammensetzung mit dem Terpentingöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls ein ganz besonderes Interesse dar. Ich habe mehrere Male dieselbe zu bestimmen gesucht, aber stets ohne Erfolg, denn das Oel verändert und färbt sich sehr auffallend bei der starken Erhigung, welche zur Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes erforderlich ist, oder vielleicht auch durch die vereinte Wirkung dieser hohen Temperatur und der im Ballon enthaltenen Luft. Uebrigens läßt die Zusammensetzung des künst-

lichen Zitronenkampher, verglichen mit dem des Terpenkammer wenig Zweifel über den Zustand der Refraction der Elemente, welche beide Oele bilden.

5287. Künstlicher Kampher des Zitronen
Man erhält diesen Körper, indem man salzsaures Gas
tronenöl leitet. Die Salzsäure wird in beträchtlicher
absorbirt und das Oel verwandelt sich größtentheils in
lichen Kampher, wenn es gehörig rectificirt ist und sel
gehalten wird, und wenn ferner die hineinströmende Sal
vorher getrocknet worden. Sobald die Operation be
ist, sammelt man auf einem Filter die entstandenen Kr
Die Mutterlauge in einer Schale der Luft ausgesetzt, e
halb. Wiederholt man diese Operation nach und na
ben neuen Mutterlängen, so erhält man neue Krystall
mehr künstlichen Kampher als man dem Gewichte nach
nenöl angewendet hat. Uebrigens bleibt stets eine va
Menge des flüssigen Productes von aromatisch thymia
lichem Geruch zurück, welches mehr Salzsäure als das
Produkt zu enthalten scheint.

Der künstliche Zitronenkampher ist im reinem Zu
vollkommen weiß, riecht schwach und unangenehm.
Saufsure krystallisirt er in rechtwinkeligen vierseitigen
men. Diese Krystalle sind blättrig und perlmutterglän

Dieser Kampher schmilzt bei 41° , folglich leicht in t
dem Wasser, welches ihn von überschüssiger Salzsäur
nigt, die zuweilen vorhanden seyn kann, welche ihn aber
verändert. Die geschmolzene Verbindung krystallisirt
beim Erkalten zur stark glänzenden Masse.

Dieser Körper zerfällt sich durch Destillation theil
und zwar um so mehr, je langsamer die Destillation ve
geht. Das übergehende Product enthält ein fluchtiges, w
durchsichtiges Oel, welches salzsäurehaltig ist und ein
riable Menge Kampher enthält.

Der künstliche Zitronenkampher enthält:

20 At. Kohlenstoff . .	67,97
18 At. Wasserstoff . .	8,51
2 At. Chlor	33,52
	<hr/> 100,00

und es läßt sich dessen Mischung genau durch die Formel

$$C^{20} H^{16} + Ch^2 H^2$$

ausdrücken. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das ätherische Del mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde sonach aus einem Volum Salzsäure und einem Volum Kohlenwasserstoff bestehen, welcher Letztere seinerseits aus fünf Volumen Kohlenstoff und vier Volumen Wasserstoff zusammengesetzt ist. Es findet hier dasselbe Verhältniß statt, wie bei der Basis des künstlichen Terpentινόlkampfers, aber mit halb so großer Verdichtung. Diese beiden Dele sind also isomerisch, weil sie aus denselben Elementen bestehen, in demselben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verschiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentινόlkampher, zerfällt sich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Del, das meiner Analyse zufolge, gerade so zusammengesetzt ist, wie das ursprünglich angewandte Del.

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Rest der öligen Substanz, so wie das Naphthalin auflöst und dagegen fast alles Paranaphthalin zurückläßt. Man destillirt dieses sodann zwei bis dreimal, und erhält es so ganz rein.

Das dritte und vierte Produkt werden verschieden behandelt. Man löst sie in der kleinst möglichen Menge Terpentinöl auf und setzt die Auflösung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht durch Pressen zwischen Leinwand von dem Lösungsmittel gesondert werden. Man wäscht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Destillation.

Das also gereinigte Paranaphthalin schmilzt erst bei 180° , während das Naphthalin bei 79° flüssig wird. Es kocht erst bei einer Temperatur, welche 300° übersteigt, während das Naphthalin schon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,732.

Das Paranaphthalin ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum im Alkohol, selbst im kochenden nicht auf und unterscheidet sich dadurch vom Naphthalin, welches sich reichlich im warmen Weingeist auflöst.

Der Aether verhält sich wie der Alkohol. Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist das Terpentinöl.

Die Schwefelsäure löst das Paranaphthalin auf und färbt sich dadurch schmutzig grün.

Die Salpetersäure greift es an, und es bildet sich eine Menge salpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückstand bleibt, der sich wenigstens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des Paranaphthalins ist sehr merkwürdig, denn sie ist der des Naphthalins ganz gleich; bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräsentiren. Diese Verdichtung stimmt auch ganz mit dem Unterschiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwischen beiden Substanzen existirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin besitzt, ist auch mehr verdichtet als dieses, oder mit andern

hol löst zwei Fünfstel seines Gewichtes davon auf. Von flüchtigem Weingeist braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulösen. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefeläther lösen es in allen Verhältnissen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löst den Schwefel und den Phosphor auf; es absorbiert das Chlor und wird dadurch trübe und flebrig. Auch das Jod löst es auf und färbt sich; aber wenn man einige Tropfen Del auf Jod fallen läßt, so entbindet sich Wärme und Hydriodsäure wird sogleich gebildet.

Die konzentrirte Schwefelsäure färbt das Del hyacinth-roth und ertheilt ihm Harzconsistenz, dabei erhitzt sich das Gemenge stark. Die schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; die konzentrirte Säure greift es schnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzsäure verbindet sich mit ihm und bildet ein krystallisirbares Salz. Es löst die Bernsteinsäure, Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure auf, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenschaften dieses Oels, so wie eine Analyse desselben von Henry und Plisson, haben gelehrt, daß dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Neuere Untersuchungen von Blanchet haben uns mit seiner Natur besser bekannt gemacht; es ist mit dem Zitronenöl isomerisch und ist wie dieses aus $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt und zwar ganz mit derselben Kondensation.

3289. Salzsaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes salzsaures Gas in Kopaivaöl gehen, so setzen sich Krystalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure gesättigt ist.

Die Krystalle sind farblos, riechen nach Kampher, schmecken aromatisch bitter und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpetersäure löst sie unverändert auf. Die Schwefelsäure greift sie nicht an. Bei 54° schmelzen sie und bei 185° kochen sie.

Diese Verbindung, welche wirklich vom salzsauren Zitronenöl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich unterscheidet, ist jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zusammengesetzt und läßt sich durch die Formel $C^{20}H^{10}Cl^{12}O^{12}$ ausdrücken.

5200. Kapaiwasäure. Zur Vermeidung der Umschreibungen, nennen wir so das krystallisirbare saure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es krystallisirt zu erhalten, löst Schweiger neun Theile Kapaiwabalsam in zwei Theilen Ammoniak auf und stellt das Gemisch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die sich bildenden Krystalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden, erhält man durch freiwilliges Verdunsten die reine Kapaiwasäure. Es ist nicht vollkommen erwiesen, daß dieses krystallisirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identisch sind, und dieß Letztere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Rose hat neuerlich dieses krystallisirbare Harz untersucht und gefunden, daß es sich mit den Basen verbindet und Substanzen liefert, welche alle Eigenschaften der Salze haben. Es ist sonach eine wahre Säure, welche gerade so wie das Kolophon zusammengesetzt ist, nämlich aus $C^{20}H^{10}O^{12}$.

Um sein Atomgewicht zu bestimmen, hat Rose das Salz analysirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet dasselbe, indem man eine weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, so fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollständig wieder auflöst. Der Niederschlag ist krystallisirt und behält seine krystallinische Beschaffenheit bei, selbst nach dem Austrocknen. In Alkohol ist er wenig löslich.

Nach Rose's Analyse enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als das Oxyd, und das kopal-saure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.



Die Kapaiwasäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von sehr bestimmter Zusammensetzung. Diese Salze sind ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Silbersalz.

Man hat seit langer Zeit die Produkte untersucht, welche sich bilden, wenn das in Naphtha lösliche Kapaivaharz mit Mineralbasen sich verbindet.

Mit Kali bildet dieses Harz eine lösliche bittere Verbindung von unangenehmem Geruch, welche leicht durch Säuren zersetzt wird. Das Natron verhält sich auf gleiche Weise.

Mit dem Ammoniak bildet es eine im Aether und Alkohol lösliche Verbindung, die sich aber nicht im Wasser auflöst. Durch doppelte Wahlverwandschaft kann man alle übrigen Verbindungen darstellen, welche im Wasser nicht löslich sind. Das Magnesiakalz, welches man aus kapaivasauren Kali und schwefelsauren Magnesia erhält, ist ein Niederschlag, der sich kneten läßt und nach dem Trocknen ziemlich kohärent ist.

Die effigsauren Salze der letzten Abtheilungen werden durch eine Weingeistlösung der Kapaivasäure gefällt. Der Alkohol löst die meisten im Wasser unlöslichen kapaivasauren Salze. Der Aether löst beinahe alle diese Salze auf.

Aus den Untersuchungen, welche mit dem Kapaiwabalsam angestellt worden, geht klar hervor, daß er eines oder mehrere Oele enthält, welche mit dem ätherischen Zitronenöl isomerisch sind und die, indem sie sich oxydiren, Harze bilden, welche mit dem Kolophon selbst wieder isomerisch sind.



Kapitel XVII.

Terpentinöl und seine Verbindungen.

Rind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und Trommsdorff ebendas. XI, 2, 133. — Clusel, Chomet und Boullay, Ann. de Chim. LI, 270. — Thenard, Mém d'Arcueil II, 26. — Th. v. Saussure, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — Oppermann, a. a. O. XXXVII, 225. Dumas, Poggend. Ann. XXIX, 125. Blanchet und Sell, Journ. de Pharm. XX, 224. — Boissendot u. Persoz, ebendas. II, 214.

5291. Das Terpentinöl wird durch Destillation mit Wasser aus einem fast flüssigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verschiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Wasser oder wenigstens bei sehr niedriger Temperatur destilliren.

Im reinen Zustand ist es farblos, klar, leichtflüssig und besitzt einen besondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach Saussure ein spez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl ist durch viele Chemiker analysirt worden: Die Analysen aber bieten sehr verschiedene Resultate dar, was nur allein vom Wasser herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt seyn kann. Diese Eigenschaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Procente Sauerstoff in diesem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zustand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzustellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aeskall schütteln, um es von Säure und Wasser zu befreien. Man soubert hierauf den Kalk und

destillirt vorsichtig. Das erhaltene Product wird zum zweiten Mal destillirt und dann 24 Stunden lang mit zerstoßenem Chlorcalcium digerirt, das sich des Wassers bemächtigt, welche das Del noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das also gereinigte Terpentinöl stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Aus Blanchet's und Sell's Versuchen und aus den Gesamtbeobachtungen, welche man hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf dieses Del gemacht hat, geht aber nichts destoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verschiedene Dele enthält, welche aber wahrscheinlich isomerisch sind. Dieser Gegenstand muß aufs Neue wieder untersucht werden, was nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse um so leichter ist. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Del näher bestimmt. Meiner Analyse zufolge enthält es

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	88,5.
32 At. Wasserstoff . .	200,00	11,6
	<hr/> 1730,40	<hr/> 100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes habe ich mehrere Male bestimmt und stets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenstoffdampf . .	4,213
8 Vol. Wasserstoff	0,550
	<hr/> 4,763

3292. Salzsäures Terpentinöl. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden scheint, ist die sog. salzsäure besonders merkwürdig und hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen. Die Verbindung, welche beide Substanzen miteinander bilden, wurde künstlicher Camphet genannt und von Rind zuerst dargestellt.

Um sie zu erhalten, leitet man trocknes salzsäures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es sich und die Salzsäure wird dann nicht vollkommen absorbirt. Man läßt die Masse 24 Stunden lang ruhig stehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen krystallinischen Substanz, welche

sich aus einer braunen und rauchenden Mutterlauge abiegt. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampher zu verwandeln suchten, sind gar nicht über die Menge einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Viertel seines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thénard, der den Versuch äußerst sorgfältig anstellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl selbst bis 110 Th. krystallisirten Kampher geben; diese 100 Th. ätherisches Del hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure absorbiert und der Kampher hatte durch Auspressen ein saures, farbloses, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieser Unterschied in der erzeugten Kamphermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umstand ab. Diese Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei isomerische Oele enthält, welche alle beide sich mit den Säuren verbinden können. Daß eine derselben würde den eigentlichen künstlichen Kampher und das andere eine liquide Verbindung bilden. Diese Letztere ist noch nicht untersucht worden, aber seine Existenz, die nicht mehr zweifelhaft ist, erklärt nunmehr genügend die oben angedeuteten Verschiedenheiten im Verhalten gegen Salzsäure; denn im künstlichen Terpentinöl variiert wahrscheinlich das Verhältniß dieser isomerischen Oele.

Der künstliche Terpentinölkampher besteht aus

40 At. Kohlenstoff . . .	70,03
34 At. Wasserstoff . . .	9,72
2 At. Sauerstoff . . .	20,25
	<hr/> 100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C^{40} H^{32} O^2$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Del und Säure.

Da diese Analyse mit derjenigen nicht übereinstimmte, welche Oppermann lieferte, so wurde sie mit Kampher vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-

et worden und den ich vorher selbst mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzustellen bemüht war.

Der künstliche Kampher oder eigentlich das salzsaure Terpentinöl bildet schneeweiße, mehr oder minder voluminöse Krystalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Krystallisation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähnlich dem gewöhnlichen Kampher. Diese Substanz schmilzt bei einer Wärme, die 100° übersteigt; der Alkohol von 0,806 löst bei 14° den dritten Theil seines Gewichtes auf, und wenn man die Auflösung bei höherer Temperatur sättigt, so krystallisirt der Ueberschuß beim Erkalten heraus. Dieser Körper ist flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn versucht man ihn in einer Retorte zu destilliren, so ist das erhaltene Produkt immer sauer und riecht stark nach Salzsäure, woraus man auf partielle Zersetzung schließen darf.

Dypermann zeigte, daß der künstliche Kampher, der durch Kalk zersetzt wird, sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während sein Kohlenwasserstoff frei wird. Dieser Versuch gelang sehr gut, wenn man im Delbad schnell ein Gemenge von künstlichem Kampher und zwei bis dreimal so viel Aetzkalk destillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aetzkalk gemengt und auf dieselbe Weise noch fünf oder sechsmal destillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampfergewichts in einem farblosen Del, welches geradeso zusammengesetzt ist wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künstlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon destilliren. Indem man die ersten Produkte auffängt, erhält man ein klares Del, welches dem Terpentinöl seiner Elementarzusammensetzung der Dichtigkeit seines Dampfes und fast aller übrigen Eigenschaften nach gleicht, das aber erstarrt, wenn Salzsäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüssigen Rückstand zu geben. Es ist dieß die Basis des künstlichen Kampfers, das nunmehr von jenem andern Del geschieden ist, welches dieselbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Leitet man Salzsäure in Terpentinöl, so erzeugt sich, abgesehen von der bereits beschriebenen Substanz, eine rauhende flüssige Verbindung, welche leichter als das Wasser ist und welcher dieses seine Säure nicht entzieht. Diese Substanz hat einen eigenthümlichen sehr stechenden Geruch. Bei der Destillation giebt sie anfangs das salzsaure Gas ab, welches bloß darin aufgelöst war, dann einige Tropfen einer dicken Oels und endlich ein hellgelbes Oel, welches die Verbindung selbst zu seyn scheint. In der Retorte bleibt eine pechähnliche Masse, welche das Produkt der umgeänderten Substanz zu seyn scheint. Behandelt man die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron, so bemächtigt sich dieses des Säureüberschusses und die Verbindung wird farblos und leichter. Noch ist diese Substanz nicht genau genug untersucht und selbst nicht analysirt. Die Analyse hat ihre Schwierigkeiten, denn dieses Produkt muß aus einer, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung bestehen, welche starren künstlichen Kampher enthält, der sich nur sehr schwierig wird ganz abscheiden lassen.

5295. *Terpentinölhydrat.* Mit diesem Namen glauben wir ganz zweckmäßig eine Substanz bezeichnen zu dürfen, welche zwar schon durch viele Chemiker beobachtet oder untersucht worden ist, über die uns aber noch immer genauere Angaben fehlen.

Geoffroy hatte durch Destillation des Terpentinöls ein krystallinisches Sublimat erhalten. Lingry hatte beobachtet, daß dieses Oel durch langes Stehen in Flaschen, deren Wände mit nadelförmigen Krystallen auskleidete. Auch Boissenot und Persoz haben Krystalle erhalten, als sie das Oel einer Kälte von 17° unter 0° aussetzten. Wahrscheinlich sind die Krystalle in beiden ersten Fällen identisch und die Letzteren bilden ein eigenthümliches Produkt, über das uns noch die nähere Kenntniß fehlt.

So viel sieht jedoch fest, daß das wasserhaltige Terpentinöl, wenn es ruhig steht, Krystalle absetzt, welche sich an jedem Punkte des Gefäßes zeigen, wo sich ein Wassertropfen befindet. Diese hat Lingry beobachtet und man findet sie in fast allen alten Terpentinölfaschen. In einem Ballon,

welcher Terpentinöl und Wasser enthielt, habe ich ihre fortschreitende Bildung beobachten können und gesehen, wie jeder Wassertropfen sich in einigen Tagen in eine Krystallgruppe verwandelte.

Gewiß ist es auch, daß man durch Destillation eines alten Terpentinöls ein wäßriges Liquidum erhält, welches mehr oder weniger von dem nämlichen Produkte enthält.

Endlich ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Substanz sich auch in andern ätherischen Oelen bildet, wie z. B. in Basilikumtrautöl und bei'm Kardamomenöl, wie wir weiter unten sehen werden.

Diese Substanz ist farblos, geschmack- und geruchlos; sie krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 84° und 96° , welche gewöhnlich sternförmige Gruppen bilden. Sie ist schwerer als Wasser. Auf glühende Kohlen geworfen, schmilzt sie und verflüchtigt sich zum weißen dicken Rauche, der nach Harz riecht. Sie schmilzt bei 150° und sublimirt 155° , allein diese beiden Punkte scheinen mir nicht genau bestimmt zu seyn. Zur Auflösung erfordert es 200 Th. kaltes Wasser, vom heißen aber bedarf es nur 22 Th., krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus der letztern Auflösung. Der Alkohol löst es auch auf, durch Wasser aber kann es aus dieser Lösung gefäll't werden. Der Aether löst es gleichfalls auf; ferner das kochende Terpentinöl, in welchem es aber beim Erkalten noch aufgelöst bleibt; das Mohnöl löst es in der Wärme auf, beim Erkalten desselben aber krystallisirt es wieder heraus.

Die konzentrirte Schwefelsäure löst es auf, färbt sich dadurch roth und nimmt einen Moschusgeruch an; das Wasser fällt es aus dieser Auflösung. Die konzentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte auf und zersetzt es in der Wärme; die Essigsäure löst es sehr leicht, selbst in der Kälte auf. Es scheint, daß es mit Hülfe dieser Säure eigentlich in dem Wasser aufgelöst ist, welches mit dem Terpentinöl überdestillirt. Die Salzsäure löst es in der Wärme auf.

Destillirt man es mit syrupdicker Phosphorsäure, so erhält man Wasser und ein flüssiges Del, welches Rosmorin- oder Kamphergeruch hat. Wahrscheinlich bemächtigt sich hier-

rosenrothes Pulver erscheinen. Das Ammoniak löst das Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieses Alkali das Kreosot und kann es schwierig davon geschieden werden.

Das Kreosot löst viele Salze auf; einige schon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Es werden reducirt, allein die meisten sondern sich beim Erhitzen in Krystallen ab, wie z. B. das essigsaure Kali, Natrium, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalis und Zinks. Es reducirt das essigsaure und salpetersaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenstoff, das Cupion, die Bergnaphtha und der Essigäther mischen sich in allen Verhältnissen mit ihm.

Das Paraffin, obschon es gleichen Ursprung hat, hat wenig Verwandtschaft zum Kreosot; es löst sich darin erst dann um so leichter auf, je mehr letzteres Cupion enthält, so daß aufgelöste Paraffinquantum steht im geraden Verhältniß zum Cupiongehalt.

Von allen organischen Substanzen lösen sich die Harze und die Farbstoffe am besten im Kreosot auf, und zwar selbst in der Kälte löst es sie gänzlich auf. Mit Cochenille färbt es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orseille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflösung. Mit Indigo in Berührung, löst es seinen Farbstoff, welcher sich durch Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fallen läßt. Das Kreosot löst nur sehr wenig Kautschuk in der Siedhitze auf, unterscheidet sich daher wesentlich vom Cupion, welches diesen letztern Körper sehr leicht auflöst.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenschaften des Kreosots sind unbezweifelt die merkwürdigsten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, coagulirt dieses auf der Stelle. Gießt man in eine wässrige verdünnte Eiweißlösung nur einen einzigen Tropfen Kreosot, so wird dieser sogleich durch wässrige geronnene Eiweißhautchen eingehüllt.

Bringt man frisches Fleisch in eine Kreosotauslösung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, so

kann man es der Sonnenhitze aussetzen, ohne daß es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleisch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fische können auch auf dieselbe Weise konservirt werden. Da nun die brenzliche Holzsäure und das Theerwasser denselben Effect hervorbringen, so kann auch kein Zweifel mehr darüber seyn, daß eigentlich das Kreosot das fäulnißwidrige Mittel dieser Flüssigkeiten sowohl als des Rauches ist.

Das Kreosot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieses Gerinnen findet auf der Stelle statt, wenn die beiden Flüssigkeiten konzentriert sind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Wasser verdünnt ist. Der von andern Substanzen wohl gereinigte thierische Faserstoff wird durch das Kreosot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieser Substanz auf den thierischen Organismus ist besonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentriertes Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis. Insekten und Fische in eine Kreosotauflösung getaucht, sterben schnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn sie mit dieser Auflösung begossen werden. Die giftige Wirkung ist wahrscheinlich derselben Eigenschaft zuzuschreiben, welche das Kreosot fähig macht das Fleisch gegen Fäulniß zu schützen; es macht das Eiweiß der thierischen Flüssigkeiten oder des Zellgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann sehr gut den Theer, die brenzliche Holzsäure, Dippels thierisches Del und das brenzliche Wasser beim medizinischen Gebrauch ersetzen. Man hat in Deutschland die Anwendung des Kreosots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüsse, gegen gewisse Geschwüre und selbst gegen den Brustkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angestellten Versuche haben jedoch nicht ganz den erwünschten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei diesen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieses neuen Mittels die höchste Vorsicht nothwendig.

*) Reichenbach hierüber in Schweigg. - Ezibels Journ. LXVIII, 57.
Dumas Handbuch V.

3282. Man hat zur Bereitung des Kreosots zwei verschiedene Verfahungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzsäure und nach der andern aus dem Theer ausgeschieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beschreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieser Substanz liefert und die Darstellung daraus leichter ist. Beide Methoden unterscheiden sich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man destillirt den Holztheer in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Konsistenz des schwarzen Pechs angenommen hat. Es ist rathlich, die Operation lieber früher als später zu beendigen, weil sonst vom Rückstand, der sich aufs Neue verkohlt, in die destillierte Flüssigkeit wieder brenzliche Produkte von derselben Beschaffenheit übergehen würden, als man daraus absondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit enthält Del, saures und brennliches Wasser; das letztere wird weggegossen.

Das defantirte Del wird aufs Neue in gläsernen Retorten destillirt und auch hierbei darf die Destillation nicht so weit getrieben werden, daß der Rückstand trocken wird; das saure Wasser, was sich wieder in der Vorlage sammelt, wird wieder weggegossen. Bei diesen beiden Destillationen ist das bei niedriger Temperatur übergehende Del leicht. Sein spezifisches Gewicht nimmt aber bei steigenden Hitzgraden zu. Man nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Del von selbst im Wasser zu Boden sinkt, denn alles darauf schwimmende enthält wenig Kreosot; es besteht aus viel Eupion und verschiedenen andern leichtern Substanzen, welche jenes wieder verunreinigen; diese obere Schicht muß also weggegeben werden.

Das Theeröl, welches schwerer als Wasser, ist blaßgelb; es braunt sich an der Luft; sein Geruch ist unangenehm, sein Geschmack sauer, ägend, säßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlensaures Kali hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet; hierauf defantirt man es, um es von der erhaltenen Auflösung des essigsauren Kalis abzuscheiden, und destillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Destillation wird nicht bis zur Trockne

fortgesetzt und alle zuerst übergehenden, auf dem Wasser schwimmenden Produkte werden weggegossen.

Man löst das Del in einer Aetzkaliauflösung von 1,12 sp. G. auf. Es entbindet sich viel Wärme; ein Antheil, bestehend aus Eupion und mehreren Delen, löst sich nicht auf und schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkalische Auflösung wird in eine offene Schale gegossen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie absorbiert nun schnell eine große Menge Sauerstoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Substanz wird größtentheils durch diese Absorption zersetzt, und dann bräunt sich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft statt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Del frei geworden.

Man destillirt es mit Wasser, dem man etwas Aetkali zufügt. Da das Wasser einen Theil Kreosot auflöst, so muß man, um einen allzugroßen Verlust zu vermeiden, das bei der Destillation übergehende Wasser von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Wasser beständig im Kochen, allein demungeachtet schreitet die Destillation langsam vorwärts, weil das Kreosot bei 100° C. nur schwach verdunstet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obschon man noch viel Del in der Retorte sieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man stärker feuert. Nun muß die Destillation unterbrochen werden. Der Rückstand enthält Picamar, eine kleine Menge dieses Körper mit Kali verbunden, schwefelsaures und etwas effigsaures Kali, nebst dem braunen Stoff.

Man scheidet das destillirte Del vom Wasser, das mit ihm zugleich übergegangen ist, und löst es zu zweiten Mal in einer Kalisolution von 1,12 sp. Gew. Es bleibt nun auf der Neue eine namhafte Menge leichten Dels zurück, das sich nicht auflöst; dieß besteht noch aus Eupion mit verschiedenen öligen Produkten gemischt; man setzt es bei Seite. Man erhitzt nun langsam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt sich nun auf der Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelsäure zugesetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberschuß, damit das



Kapitel XVIII

Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren bildete Amide.

3295. Die verschiedenen Verbindungen, die das Ammoniak in Vereinigung mit den Säuren bildet, haben seit das Interesse der Chemiker erregt, und dieses hat sich in den neuesten Zeiten noch gesteigert, in Folge unbestreitbaren Analogie, die zwischen diesen Zusammensetzungen und den so eben abgehandelten Aetherartigen stattfinden.

Das Ammoniak spielt, wie bekannt, die Rolle kräftigen Base, die fähig ist, es mit den alkalischen aufzunehmen und die in der Ordnung, wie die Basen, ihrer größern oder geringern Verwandtschaft zu den Säuren auf einander folgen, ungefähr denselben Platz, wie Magnesia, einnimmt. Um eine Quantität einer Base zu setzen, die ein Atom Sauerstoff enthält, bedarf es vier Volumina Ammoniak. Der Ausdruck seines Aequivalents ist

2 At. Stickstoff . .	177.02	82.53
6 At. Wasserstoff . .	37.50	17.47
1 At. Ammoniak . .	214.52	100.00

wobei unter Atom diejenige Menge dieses Stoffes verstanden ist, welche dieselbe Quantität Säure sättigt, wie Atom Kali.

Alle Wasserstoffsäuren verbinden sich mit dem trocknen Ammoniak und gewöhnlich entstehen daraus Zusammensetzungen, die gleiche Volumina beider Gase enthalten. Diese Zusammensetzungen verflüchtigen sich alle ohne Zersetzung sind wasserfrei. Sie sind alle löslich und man findet in ihren Auflösungen die feinsten Charaktere der Säuren, durch die sie entstanden sind, — was sie von den eigentlich sogenannten Aetherarten unterscheidet.

3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser trotz aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	<hr/> 100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14}H^9$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um so mehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittafall.

Reichenbach, Schw. • Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aethylalkoholauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aethylalkoholauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankeinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw. • Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

674 Ammoniaksalze u. d. Mineralss. gebildete Amide.

Nehmen wir diese Base an, so erhalten wir folgende Reihe:

$Az^2 H^4$ = dem Chlor entsprechender Stoff, existirend in den Amididen.

$Az^2 H^6$ = Ammoniak.

$Az^2 H^8$ = den Metallen entsprechender Stoff. Ammonium.

$Az^2 H^8 O$ = Ammoniumprotorhyd.

$Az^2 H^8 Ch^2$, = salzsaures Ammoniak oder vielmehr Chlorammonium.

$Az^2 H^8 O, SO^2$ = schwefelsaures Ammoniak oder vielmehr schwefelsaures Ammoniumprotorhyd,

so wie entsprechende Formeln für die übrigen bekannten Ammoniaksalze. Z. B. die Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit dem Ammoniak würde sich nothwendigerweise als ein Amid darstellen.

Die hauptsächlichsten Vortheile, welche diese Theorie darbietet, sind, so weit ich sie zu würdigen vermag, folgende:

Sie erklärt die Bildung der so merkwürdigen Amalgame, wodurch sie zuerst veranlaßt wurde.

Nach ihr verschwinden die Hydrochlorate, Hydriodate und andere entsprechende Salze des Ammoniaks, deren Existenz die Theorie der Chlorüre, Iodüre etc. stört.

Sie verleiht den Ausdrücken der Doppelchlorüre, Doppeliodüre und anderer entsprechender Zusammensetzungen, die Ammoniakverbindungen enthalten, eine vollkommene Einfachheit, während nach der andern Theorie diese Formeln complicirt und von ungewohnter Form sind.

Sie erklärt sehr wohl, wie das Ammoniak die Rolle einer Base spielt, nachdem nämlich nicht mehr dieses es ist, was als Base auftritt, sondern ein Dryd, gebildet durch Vereinigung des Ammoniaks mit dem Wasser. Dieses Dryd kann daher ganz und gar mit dem Kali oder Natron verglichen werden.

Sie erklärt den Isomorphismus der Ammoniaksalze mit den entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums besser; denn das Ammonium entspricht z. B. ganz dem Kalium und das Ammoniumoxyd dem Kali.

Hier nun auch ihre Unbequemlichkeiten:

Sie beruht auf der Existenz einer Verbindung Az^2 , H^8 , die noch nicht für sich dargestellt worden.

Ferner auf der Existenz eines Ammoniumoxydes Az^2 H^8 O, das uns gänzlich unbekannt ist; wiewohl das Ammoniak und das Wasser es bilden können und man diese beiden Stoffe unter den ihrer Vereinigung möglichst günstigen Umständen einander genähert hat.

Sie führt zur Annahme der Existenz einer großen Anzahl unbekannter Verbindungen, welche alle bekannten Wasserstoff-Verbindungen, in jenen Erzeugnissen, welche diese durch ihre Vereinigungen mit den Säuren gewähren, ersetzen müssen.

Sie nöthigt also, eine große Anzahl hypothetischer Kohlenwasserstoffe anzunehmen, welche die Rolle von Metallen spielen würden, — eine zwar mögliche, doch ohne Beweis schwerlich anzunehmende Sache.

So sind denn, wie dies bereits angedeutet worden, die Theorie der Aetherarten und jene der Ammoniakverbindungen so eng mit einander verknüpft, daß wahrscheinlich durch das Loos der einen für die anderen entschieden werden wird. Diejenigen, welche dem Schwefeläther die Rolle einer Base zutheilen, werden das Ammoniumoxyd zulassen; diejenigen, welche das Ammoniak als eine Base betrachten, müssen den Kohlenwasserstoff und seine Analoga dieselbe Rolle spielen lassen. Indem wir gezeigt haben, daß beide Theorien zulässig sind, haben wir eine richtige Vorstellung von dem Stande der Sache gegeben; indem wir den letztern Gesichtspunkt vorziehen, sind wir der allgemeinen Meinung gefolgt.

Die Chemiker, die ihre Aufmerksamkeit auf die Philosophie der Wissenschaft gerichtet haben, sind sämmtlich von den Schwierigkeiten überrascht worden, welche die Geschichte des Ammoniaks erregte; und seit langer Zeit haben sie gesucht, irgend ein metallisches Radical zu entdecken, um diesen Stoff der großen Familie der Oxyde anreihen zu können. Seit den erfolglosen, von Davy und Berzelius vor zwanzig Jahren gemachten Versuchen ist man zu der ersten Idee

Da die Destillation organischer Körper so eigenthümliche, bestimmt charakterisirte Produkte geliefert hat, so muß sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch diese Art des chemischen Prozesses erzeugte Substanzen richten.

Sie liefert verschiedene bekannte Substanzen, welche aufs Neue untersucht werden sollten, wie z. B. die Wachs-Substanz und die realgarfarbige Substanz, welche Collin und Robiquet gegen das Ende der Destillation des Bernsteins erhalten haben.

Zusatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beschriebenen, in den Destillationsprodukten organischer Körper vorkommenden eigenthümlichen Substanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Thier entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenschaft. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserhelle und farblose Flüssigkeit, welche das Licht so stark wie das Kreosot bricht. Sein Geruch ist stark, aber angenehm und fast aromatisch. Es schmeckt anfangs sehr schwach, nachher aber heissend und wird endlich fast unertraglich, bis diese Empfindung nach und nach spurlos wieder verschwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,718 Meter Barometerstand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückstand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verschwinden, ohne eine Spur zurückzulassen.

Das Kapnomor ist ein indifferenten Körper und reagirt weder für sich, noch in Weingeist oder in Wasser, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerstoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhaftere Verwandtschaft. Mit Hilfe eines Dochtes brennt es ruhig, aber mit rußender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Wenig, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd wirken selbst, wenn sie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieses ein.

*) Erdmann und Schw. • Seidel's 3. I. 1.

halten, bis die Erfahrung entschieden haben wird. Wir werden also das Ammoniak als eine Base an und für sich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniafsalze verdienen einige Aufmerksamkeit, insofern sie jenen der Kali- oder Natronsalze sehr analog sind; wiewohl ihre Zusammensetzung sie gerade jenen Aetherarten sehr nahe bringt, welche sich von ihnen durch ihre Eigenschaften in hohem Grade unterscheiden.

Die Ammoniafsalze sind sämmtlich löslich, farblos und von stechendem Geschmack. Sie sind alle fest, ausgenommen das basische Fluoborat. Sie sind neutral, basisch oder sauer, je nach den Verhältnissen der Säure zur Base. Die basischen Salze haben gewöhnlich einen ammoniaikalischen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen sich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beständige Sauerstoffsäuren enthalten, zersetzen sich durch die Wärme, indem sie verschiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu suchen wären.

Das Chlor zersetzt jederzeit ihre Base, indem es Stickstoffchlorür bildet oder den Stickstoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen diesen Salzen das bereits untersuchte ammoniaikalische Hydrür.

Die Basen der ersten Abtheilung scheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweise bewirkt eben dies die Magnesia, und so verhält es sich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden.

In den Ammoniafsalzen findet sich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silbersalze und besitzt alle Eigenschaften der aufgelösten Chlorsäure; das Sulfat fällt die Barytsalze und gleicht völlig den löslichen metallischen Sulfaten u. s. w.

Man kann also gewissermassen festsetzen, daß in dieser Klasse von Salzen Base und Säure leicht und schnell jenen Gesetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Basen oder der Salze auf die Salze geschehen, d. h. den so fruchtbaren Gesetzen, die Berthollet aufgestellt hat.

zurückgekehrt, wonach das Ammoniak an und für sich die Rolle einer Base spielt. Diese beinahe vergessene Erörterung ward nun vermöge ihres Zusammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es ist unmöglich das Umfassende und Erhabne eines Gesichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle diese so verschiedenen Verbindungen auf die bekannten Gesetze, die in jenen der Metalloxyde herrschen, zurückgeführt erscheinen würden. Man wird sich also nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gelegenheit, ungeachtet der Gründe, die mich bewogen haben, d

der eben be- leiten, n Ansicht zu huldigen, mich

von ein andern Seite rachtet, verhält es sich im-
merhin i wie mit ei ngeln stehenden Thatsache,
wenn ma i Ammoniak die lle einer alkalischen Base
zutheilt. n steht hierin nur ine Folge eines Princip's,
das nicht weniger umfassend der Aufmerksamkeit werth
ist, als das vorher erwähnte. er That ist es nicht naturge-
mäss, anzunehmen, daß der m erstoff in Vereinigung mit
den einfachen Stoffen b arren, bald Basen bilden
könne, je nachdem seine k mlichkeiten dem antagoni-
stischen Element gegenüber vorherrschen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenom-
men worden wäre, würden der Schwefeläther und seine
Analoge die Rolle einer Base zugetheilt erhalten haben. In
dem ganzen Bereiche der bekannten Erscheinungen sind es
nur jene, welche sich auf die Theorie der Substitutionen be-
ziehen, die nur aus einer bloßen Hypothese — jener, welche in
diesem Werk angenommen worden, — zu erklären sind. So
ist, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich
diese Zeilen schreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in
den Wissenschaften haben die zahlreichen Thatsachen, die seit
einigen Jahren untersucht worden sind, indem sie den Kreis
der Untersuchung erweiterten, statt die Frage, welche die
ersten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuheben, im Gegentheil
unsre Zweifel vermehrt.

Diese Hypothesen bei Seite lassend, werden wir uns
hier an die reine und einfache Darstellung der Thatsachen

halten, bis die Erfahrung entschieden haben wird. Wir werden also das Ammoniak als eine Base an und für sich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniafsalze verdienen einige Aufmerksamkeit, insofern sie jenen der Kali- oder Natronsalze sehr analog sind; wiewohl ihre Zusammensetzung sie gerade jenen Aetherarten sehr nahe bringt, welche sich von ihnen durch ihre Eigenschaften in hohem Grade unterscheiden.

Die Ammoniafsalze sind sämmtlich löslich, farblos und von stechendem Geschmack. Sie sind alle fest, ausgenommen das basische Fluoborat. Sie sind neutral, basisch oder sauer, je nach den Verhältnissen der Säure zur Base. Die basischen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakalischen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen sich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beständige Sauerstoffsäuren enthalten, zersetzen sich durch die Wärme, indem sie verschiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu suchen wären.

Das Chlor zerlegt jederzeit ihre Base, indem es Stickstoffchlorür bildet oder den Stickstoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen diesen Salzen das bereits untersuchte ammoniakalische Hydrür.

Die Basen der ersten Abtheilung scheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweise bewirkt eben dies die Magnesia, und so verhält es sich auch mit den Dryden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Dryden, die mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden.

In den Ammoniafsalzen findet sich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silbersalze und besitzt alle Eigenschaften der aufgelösten Chlorsäure; das Sulfat fällt die Barytsalze und gleicht völlig den löslichen metallischen Sulfaten u. s. w.

Man kann also gewissermassen festsetzen, daß in dieser Klasse von Salzen Base und Säure leicht und schnell jenen Gesetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Basen oder der Salze auf die Salze geschehen, d. h. den so fruchtbaren Gesetzen, die Berthollet aufgestellt hat.

673 Ammoniaksalze u. d. Minerals. gebildete Amide.

Die zusammengesetzten Aetherarten im Gegentheil widerstreben diesen Reactionen, als ob eine zu innige Verwandtschaft ihre Bestandtheile zurückhielte und noch die Wirkung der Zeit mit jener der gewöhnlichen Reactionsmomente zusammentreffen müßte, um ihre Trennung herbeizuführen.

Wie werden nun die vorzüglichsten Charactere der bedeutendsten Arten dieser Familie von Salzen erörtern.

3293. Salzsaures Ammoniak. (Salmiak, Sal ammoniacus, *Muriæ ammoniacæ*.)

Dieses Salz ist lange Zeit ausschließlich angewandt worden, um fast alle Ammoniakverbindungen zu erhalten. Es dient außerdem zu verschiedenem technischem Gebrauche, was ihm eine sehr große Wichtigkeit verschafft hat. Ehedem bezog man es nur aus Aegypten. Gegenwärtig kann seine Bereitung überall geschehen und geschieht auch in jedem Lande.

In Aegypten, wo die gewöhnlichen Brennstoffe selten sind, verwendet man an deren Stelle Kameelmist. Indem dieser Mist verbrannt wird, liefert er einen Ruß, der sich an die Wände der Kamine anlegt und den man sammelt, um so dann daraus durch Sublimation den Salmiak zu gewinnen.

Man bereitet heutzutage das salzsaure Ammoniak in Europa mittels Destillation thierischer Stoffe, die alle während ihrer Zersetzung durch die Wärme eine große Menge kohlensaures oder effigsaures Ammoniak liefern. Die nähere Auseinandersetzung der Proceße, die man zur Gewinnung dieses Salzes im Großen anwendet, findet sich im letzten Bande dieses Werkes. Hier werde ich nur eine kurze Beschreibung geben.

Um das salzsaure Ammoniak zu bereiten, destillirt man Knochen oder andere thierische Ueberreste aus metallenen Retorten. Man erhält in den Vorlagen eine braune Flüssigkeit, die viel kohlensaures Ammoniak und empyreumatisches Oel enthält. Diese Flüssigkeit filtrirt man durch eine Schichte Gypspulver. Hiedurch erfolgt eine doppelte Zersetzung. Das kohlensaure Ammoniak verwandelt sich in schwefelsaures Ammoniak und der schwefelsaure Kalk in unlöslichen kohlensauren Kalk. Diese Zersetzung macht sich sehr gut, ungeachtet der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes, und man



begreift, daß sie wirklich mit Vortheil benützt wird in allen Ländern, wo man Gyps in Ueberfluß antrifft. In den Ländern, wo man keinen Gyps findet, wendet man Eisenvitriol an. In beiden Fällen erhält man nach der Filtration aufgelöstes schwefelsaures Ammoniak. Man engt die Flüssigkeit ein und fügt Seesalz hinzu. Indem man die Abdampfung fortsetzt, zersetzen sich das Seesalz und das schwefelsaure Ammoniak gegenseitig, und durch die Concentration der Flüssigkeiten erhält man schwefelsaures Natron, das sich in Folge seiner geringern Löslichkeit niederschlägt. In der Mutterlauge bleibt aufgelöstes salzsaures Ammoniak zurück. Man dampft jene ab, um dieses zum Krystallisiren zu bringen, reinigt es durch Umkrystallisiren und sublimirt es.

Man gewinnt auch Salmiak aus den Flüssigkeiten, die sich bei der Destillation der Steinkohlen zur Erzeugung des Beleuchtungsgases bilden. Diese Flüssigkeiten enthalten kohlen-saures Ammoniak, welches man mittels Salzsäure direkte zersetzt. Auf diese Weise erhält man sogleich salzsaures Ammoniak.

Man kann dieses Salz auch aus gefaultem Harn bereiten, der viel aus der Zersetzung des Harnstoffes hervorgehendes kohlen-saures Ammoniak enthält.

Endlich findet sich der Salmiak in der Natur, theils in den Umgebungen der Vulcane, theils in den Spalten mancher im Verbrennen begriffener Steinkohlen-Lager.

Im Handel kommt er gewöhnlich vor in Form halbfugeliger durch die Sublimation erhaltener Kuchen. Diese Kuchen sind dicht, schwer, von faserigem Bruch und halbdurchsichtig. Ihre Weiße ist verschieden, je nach ihrem Preise.

Er besitzt eine gewisse Biegsamkeit, zufolge deren er dem Stößel widersteht, wenn man ihn pulverisiren will.

Die primitive Form dieses Salzes ist das Octaeder. Man erhält es im Allgemeinen, wenn es auf nassem Wege zum Krystallisiren kommt, in Anhäufungen, die das Ansehen von Farnkrautlaub oder eines Federbartes haben. Durch Sublimation kann es sich zu abgesonderten cubischen Krystallen verdichten. Wenn es im gefaulten Harn krystallisirt, erhält man es in Würfeln. Aus reinem Wasser schießt es stets in

der Gestalt des Octaeders an, wenn sonst die Reinheit der Krystalle deren Gestalt-Bestimmung zulässt.

Der Geschmack des Salmiaks ist scharf und stechend. Sein specifisches Gewicht ist 1,45. Er löst sich in 2,72 Theilen kalten und in seinem eigenen Gewichte siedenden Wassers auf. An feuchter Luft zerfließt er. In Alkohol ist er löslich. Er verflüchtigt sich ohne Zersetzung, und hat die Eigenthümlichkeit, überzudestilliren, ohne sichtliche Schmelzung zu erleiden.

Seine Bestandtheile sind

4 Vol. Salzsäure . .	55,14	67,67
4 Vol. Ammoniak . .	14,52	32,03
	69,66	100,00

wovon sich 1 Theil über wenn man gleiche Volumina b - se und er mischt. Sie verschwinden vor z und c der Verbindung geht Salmiak hervor, der an die Wände des Gefäßes hängt, worin man die Mischung vorgenommen hat.

Der Salmiak wird angewendet, um gewisse Metalle zu reinigen. Er zerlegt Eisen, wenn man dieses Metall vor () it sich seiner zur Darstellung verschiedener Ammonialsalze.

Man macht davon Gebrauch, um das Platin aus seiner Auflösung in Königswasser zu fällen. Indem man ihn mit ungeleimtem Kalk destillirt, erhält man Ammoniak. Er bildet einen Bestandtheil eines vorzüglichen Kittes, der in den Künsten für Kessel oder Röhren von Eisen oft angewendet wird.

3299. Hydrobromsaures Ammoniak. Die gasförmige Hydrobromsäure verbindet sich, zu gleichen Raumtheilen, mit dem Ammoniakgas. Es geht daraus eine salzige Verbindung hervor, welche man auch erhalten kann, wenn man die Bromwasserstoffsäure mit dem flüssigen Ammoniak vereint. Man erhält sie außerdem, wenn man das gasförmige oder in Wasser aufgelöste Ammoniak durch Brom zersetzt.

Das hydrobromsaure Ammoniak ist fest, weiß. Wird es in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, so verändert sich seine Farbe etwas ins Gelbliche, und es wird alkalisch.

und es läßt sich dessen Mischung genau durch die Formel

$$C^{20}H^{16} + Ch^2H^2$$

ausdrücken. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das ätherische Del mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde sonach aus einem Volum Salzsäure und einem Volum Kohlenwasserstoff bestehen, welcher Letztere seinerseits aus fünf Volumen Kohlenstoff und vier Volumen Wasserstoff zusammengesetzt ist. Es findet hier dasselbe Verhältniß statt, wie bei der Basis des künstlichen Terpentinsäurekampfers, aber mit halb so großer Verdichtung. Diese beiden Dele sind also isomerisch, weil sie aus denselben Elementen bestehen, in demselben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verschiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentinsäurekampher, zerfällt sich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Del, das meiner Analyse zufolge, gerade so zusammengesetzt ist, wie das ursprünglich angewandte Del.



Kapitel XVI.

Ropaiwaöl, Ropaiwabarz und Ropaiwabalsam
(Huile de copahu, résine et baume de copahu).

3288. Im Handel kommt unter dem Namen *Resaina* balsam eine Substanz vor, welche in Brasilien und auf der Antillen aus mehreren Pflanzen des Genuß *copaifera* gewonnen wird. Man erhält sie durch Einschnitte in die Pflanzen wie den gemeinen Terpentin, dem es überhaupt sehr ähnlich zu seyn scheint.

Der Kapaiwabalsam besteht aus einem sauern krystallisirbaren Harz und einem flüchtigem Del, welche beiden die Hauptbestandtheile sind. Die Verhältnisse derselben können etwas variiren, im allgemeinen aber enthält dieser Balsam 40—45 Proz. flüchtiges Del und 50 Proz. saures Harz. Er enthält außerdem auch etwas Weinharz und zuweilen Spuren von Wasser. Wir haben hier nicht die Absicht den Kapaiwabalsam selbst zu untersuchen, sondern nur die Produkte, welche man aus demselben abscheidet, denn der Balsam ist nur ein Gemenge, welches erst später einer nähern Betrachtung unterworfen werden soll.

Durch Destillation giebt der Kopairabalsam sein flüchtiges Del ab und laßt ein gelbes durchsichtiges Harz zurück; behandelt man dieses mit Naphtha, so löst es sich fast ganzlich auf. Man erhält dann ein oder zwei Procente eines unlöslichen Rückstandes, welcher das Weichharz bildet. Der lösliche Antheil ist dagegen das krystallisirbare und saure Harz.

Ropaiwaöl. Ist dieses Del gehörig rectificirt, dann durch stundenlanges Digeriren mit Chlorcalcium ausgetrocknet, so wiegt es 0,878. Es kocht bei 245°, ist farblos, schmeckt scharf und riecht eigenthümlich aromatisch. Absoluter Alfo-

hol löst zwei Fünftel seines Gewichtes davon auf. Von flüchtigem Weingeist braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulösen. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefeläther lösen es in allen Verhältnissen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löst den Schwefel und den Phosphor auf; es absorbiert das Chlor und wird dadurch trübe und flebrig. Auch das Jod löst es auf und färbt sich; aber wenn man einige Tropfen Oel auf Jod fallen läßt, so entbindet sich Wärme und Hydriodsäure wird sogleich gebildet.

Die concentrirte Schwefelsäure färbt das Oel hyacinthroth und ertheilt ihm Harzkonsistenz, dabei erhitzt sich das Gemenge stark. Die schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; die concentrirte Säure greift es schnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzsäure verbindet sich mit ihm und bildet ein krystallisirbares Salz. Es löst die Bernsteinsäure, Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure auf, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenschaften dieses Oels, so wie eine Analyse desselben von Henry und Plisson, haben gelehrt, daß dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Neuere Untersuchungen von Blanchet haben uns mit seiner Natur besser bekannt gemacht; es ist mit dem Zitronenöl isomerisch und ist wie dieses aus $C^{20}H^{16}$ zusammengesetzt und zwar ganz mit derselben Kondensation.

3289. Salzsaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes salzsaures Gas in Kopaivaöl gehen, so setzen sich Krystalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure gesättigt ist.

Die Krystalle sind farblos, riechen nach Campher, schmecken aromatisch bitter und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpetersäure löst sie unverändert auf. Die Schwefelsäure greift sie nicht an. Bei 54° schmelzen sie und bei 185° kochen sie.

Diese Verbindung, welche wirklich vom salzsauren Zitronenöl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich unterscheidet, ist jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zusammengesetzt und läßt sich durch die Formel $C^{20}H^{40}Ch^2H^2$ ausdrücken.

5200. Kapaivasäure. Zur Vermeidung der Umschreibungen, nennen wir so das krystallisirbare saure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es krystallisirt zu erhalten, löst Schweiger neun Theile Kapaiwabalsam in zwei Theilen Ammoniak auf und stellt das Gemisch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die sich bildenden Krystalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden, erhält man durch freiwilliges Verdunsten die reine Kapaivasäure. Es ist nicht vollkommen erwiesen, daß dieses krystallisirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identisch sind, und dieß Reptere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Rose hat neuerlich dieses krystallisirbare Harz untersucht und gefunden, daß es sich mit den Basen verbindet und Substanzen liefert, welche alle Eigenschaften der Salze haben. Es ist sonach eine wahre Säure, welche geradeso wie das Kolophon zusammengesetzt ist, nämlich aus $C^{20}H^{40}O^4$.

Um sein Atomgewicht zu bestimmen, hat Rose das Salz analysirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet dasselbe, indem man eine weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, so fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollständig wieder auflöst. Der Niederschlag ist krystallisirt und behält seine krystallinische Beschaffenheit bei, selbst nach dem Austrocknen. In Alkohol ist er wenig löslich.

Nach Rose's Analyse enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als das Oxyd, und das kohlensaure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.



Die Kapaivasäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von sehr bestimmter Zusammensetzung. Diese Salze sind ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Silbersalz.

ser Liquor hat eine gewisse Celebrität erlangt, als tische Tinte. Schreibt man mit einer Auflösung von m Blei, so giebt es farblose Schriftzüge, die in einiblickten schwarz werden, wenn man sie in ein Ge- t, morein man einige Tropfen Boyle'schen Liquor it. Dieser letztere verbreitet sich als Dunst in dem und reagirt auf das Bleisalz vermöge des Schwefel- fs, welchen er enthält.

1. Chlorsaures Ammoniak. Man kann verschiede einschlagen, es zu erhalten. Der beste ist jener, vertes chlorsaures Kali mit einer Auflösung von aurem Ammoniak zu mengen. Man fügt das Chlo- inen Portionen hinzu, bis sich kein Kieselflußsaures r bildet. Man kann noch die trocknen Salze wä- in den zu ihrer gegenseitigen Zersetzung nothwendig- älnissen vermengen, dann Wasser hinzufügen und sung bei gelinder Wärme abdampfen.

n erhält auch das chlorsaure Ammoniak, indem man e mit einer Auflösung von kohlensaurem Ammoniak Man muß die Flüssigkeit sehr langsam abdampfen, y kein Ammoniak verflüchtigt.

ses Salz krystallisirt in dünnen Nadeln, die im Was- m Alkohol sehr leicht löslich sind. Sein Geschmack st stechend. Bei einer 100° kaum übersteigenden tur sublimirt es sich. Auf einem warmen Körper es wie das salpetersaure Ammoniak, aber mit rother d wie es scheint bei weniger hoher Temperatur. Die g dieses Salzes geht dahin aus, Wasser, Chlor und -Deutoxyd hervorzubringen. Der Einwirkung des t einer Retorte nach und nach ausgesetzt, zersetzt es ner gewissen Zeit plötzlich und giebt einen röthlichen der Bauquelin nicht in salpetricher Säure besteht; impf, in Wasser durch Umrühren aufgelöst, gab ihm Abstand von Stickgas, gemengt mit einer kleinen Quan- uerstoffgas oder Stickstoff-Protooxyd. Es ist offen- b die Untersuchung dieser Zersetzung nothwendiger- n Neuem angestellt werden muß.

Kapitel XVII.

Terpentinöl und seine Verbindungen.

Kind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und Trommsdorff ebendas. XI, 2, 135. — Eluscl, Ehomel und Boullay, Ann. de Chim. LI, 270. — Thenard, Mém d'Arcueil II, 26. — Lb. v. Saussure, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — Oppermann, a. a. D. XXXVII, 225. Dumas, Poggend. Ann. XXIX, 125. Blanchet und Sell, Journ. de Pharm. XX, 224. — Boissenoit u. Persoz, ebendas. II, 214.

5291. Das Terpentinöl wird durch Destillation mit Wasser aus einem fast flüssigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verschiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Wasser oder wenigstens bei sehr niedriger Temperatur destilliren.

Im reinen Zustand ist es farblos, klar, leichtflüssig und besitzt einen besondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach Saussure ein spez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl ist durch viele Chemiker analysirt worden: Die Analysen aber bieten sehr verschiedene Resultate dar, was nur allein vom Wasser herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt seyn kann. Diese Eigenschaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Procente Sauerstoff in diesem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zustand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzustellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aeskalk schütteln, um es von Saure und Wasser zu befreien. Man sondert hierauf den Kalk und

destillirt vorsichtig. Das erhaltene Produkt wird zum zweiten Mal destillirt und dann 24 Stunden lang mit zerstoßenem Chlorcalcium digerirt, das sich des Wassers bemächtigt, welche das Del noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das also gereinigte Terpentinöl stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Aus Blanchet's und Sell's Versuchen und aus den Gesamtbeobachtungen, welche man hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf dieses Del gemacht hat, geht aber nichts destoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verschiedene Oele enthält, welche aber wahrscheinlich isomerisch sind. Dieser Gegenstand muß aufs Neue wieder untersucht werden, was nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse um so leichter ist. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Del näher bestimmt. Meiner Analyse zufolge enthält es

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	88,5.
32 At. Wasserstoff . .	200,00	11,6
	<hr/> 1730,40	<hr/> 100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes habe ich mehrere Male bestimmt und stets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenstoffdampf . .	4,213
8 Vol. Wasserstoff	0,550
	<hr/> 4,763

3292. Salzsäures Terpentinöl. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden scheint, ist die sog. salzsäure besonders merkwürdig und hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen. Die Verbindung, welche beide Substanzen miteinander bilden, wurde künstlicher Kampher genannt und von Rind zuerst dargestellt.

Um sie zu erhalten, leitet man trocknes salzsäures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es sich und die Salzsäure wird dann nicht vollkommen absorbirt. Man läßt die Masse 24 Stunden lang ruhig stehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen krystallinischen Substanz, welche

sch aus einer braunen und rauchenden Dampfbildung über. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in flüchtigen Körper zu verwandeln suchten, sind gar nicht über die Sache einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Drittel seines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thénard, der den Versuch selbst sorgfältig anstellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl mit bis 110 Th. krystallisierten Kampfer geben; diese 100 Th. ätherisches Öl hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure absorbiert und der Kampfer hatte durch Salzen ein saures, farbloses, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieser Unterschied in der erzeugten Kampfermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umstand ab. Diese Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei isomerische Öle enthält, welche alle beide sich mit den Säuren verbinden können. Das eine derselben wird den eigentlichen flüchtigen Kampfer und das andere zu liquide Verbindung bilden. Diese letztere ist noch nicht untersucht worden, aber seine Existenz, die nicht mehr zweifelhaft ist, erklärt nunmehr genügend die eben angegebenen Verschiedenheiten im Verhalten gegen Salzsäure; denn im käuflichen Terpentinöl varirt wahrscheinlich das Verhältniß dieser isomerischen Öle.

Der künstliche Terpentinölkampfer besteht aus

40 At. Kohlenstoff . . .	70.63
34 At. Wasserstoff . . .	9.72
2 At. Sauerstoff	20.25
	<hr/> 100.60

und diese Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C^{40} H^{32}$, $Ch^2 H^2$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Öl und Säure.

Da diese Analyse mit derjenigen nicht übereinstimmte, welche Oppermann lieferte, so wurde sie mit Kampfer vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-

set worden und den ich vorher selbst mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzustellen bemüht war.

Der künstliche Kampher oder eigentlich das salzsaure Terpentinöl bildet schneeweiße, mehr oder minder voluminöse Krystalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Krystallisation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähnlich dem gewöhnlichen Kampher. Diese Substanz schmilzt bei einer Wärme, die 100° übersteigt; der Alkohol von 0,806 löst bei 14° den dritten Theil seines Gewichtes auf, und wenn man die Auflösung bei höherer Temperatur sättigt, so krystallisirt der Ueberschuß beim Erkalten heraus. Dieser Körper ist flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn versucht man ihn in einer Retorte zu destilliren, so ist das erhaltene Produkt immer sauer und riecht stark nach Salzsäure, woraus man auf partielle Zersetzung schließen darf.

Dypermann zeigte, daß der künstliche Kampher, der durch Kalk zersetzt wird, sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während sein Kohlenwasserstoff frei wird. Dieser Versuch gelang sehr gut, wenn man im Delbad schnell ein Gemenge von künstlichem Kampher und zwei bis dreimal so viel Aeskalk destillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aeskalk gemengt und auf dieselbe Weise noch fünf oder sechsmal destillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampfergewichtes in einem farblosen Del, welches geradeso zusammengesetzt ist wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künstlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon destilliren. Indem man die ersten Produkte auffängt, erhält man ein klares Del, welches dem Terpentinöl seiner Elementarzusammensetzung der Dichtigkeit seines Dampfes und fast aller übrigen Eigenschaften nach gleicht, das aber erstarrt, wenn Salzsäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüssigen Rückstand zu geben. Es ist dieß die Basis des künstlichen Kampfers, das nunmehr von jenem andern Del geschieden ist, welches dieselbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Rose das durch Kali getrocknete Ammoniakgas sehr langsam in das mit wasserfreier Schwefelsäure gefüllte Gefäß zu leiten. Dieses Gefäß muß man beständig kühl erhalten und außerdem muß die Schwefelsäure in dünnen Schichten hinein eingetragen seyn. In der That umhüllt das sich bildende Sulfamid die zu großen Tropfen der wasserfreien Schwefelsäure und erlaubt dem Ammoniak nicht mehr, sie zu durchdringen. Alsdann bildet sich manchmal ein saures Produkt, welches das Ansehen des Glases oder des arabischen Gummi hat. Diesen Stoff muß man schleunigst in einem Mortar zerstoßen und von Neuem der Einwirkung des trocknen Ammoniakgases unterworfen, wenn man ein neutrales Produkt zu erhalten wünscht.

Dieses Produkt, welches ich Sulfamid nenne, hat das Ansehen eines weißen, leichten Pulvers. Wenn es nicht überschüssige Säure enthält, so zieht es die Feuchtigkeit der Luft nicht an und zerfällt sich nicht; dagegen zieht es Feuchtigkeit an, zerfließt und zerfällt sich gänzlich, wenn es einen erheblichen Ueberschuß von Säure enthält.

Das Sulfamid löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, seine Lösung ist neutral oder reagirt nur schwach alkalisch und hat einen bitteren Geschmack, wie jene des gewöhnlichen wasserhaltigen Ammoniakulfats.

Das Sulfamid ist, wie das wasserhaltige Sulfat, unlöslich in Alkohol; man kann es selbst einige Zeit mit diesem Auflösungsmittel in Berührung lassen, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Wenn man der Auflösung des Sulfamids, selbst in der Kälte, eine Auflösung von Kali zusetzt, so entwickelt sich Ammoniak. Das aufgelöste kohlensaure Kali hat die nämliche Wirkung. Jedoch wenn man es mit wohlgetrocknetem, kohlensaurem Baryt oder dergleichen kohlensaurem Kalk reibt zeigt sich keine Entwicklung von Ammoniakgas, wie dies in dem wasserhaltigen Sulfat der Fall ist; um eine solche Verbindung herbeizuführen, muß man das Gemeng naß machen.

Wenn man concentrirte Schwefelsäure auf das Sulfamid gießt, so entbindet sich keine schweflichte Säure; wenn man es mit Schwefelsäure im Ueberschuß bei gelinder Wärme

handelt, so löst es sich, wiewohl mit Schwierigkeit, auf und schlägt sich aus der Flüssigkeit nach deren Erkalten wieder nieder.

Das Sulfamid wird durch Feuer zersezt wie das gewöhnliche Sulfat; es schmilzt und verwandelt sich anfangs in saures Sulfat, dann giebt es Sulfat und Sulfit, die sich am Halse der Retorte in Krystallen anlegen; zu gleicher Zeit entwickelt sich Ammoniak.

Wiewohl dieser Stoff durch seine Löslichkeit, sein Verhalten zum Alkohol u. s. w. dem wasserhaltigen, schwefelsauren Ammoniak sehr ähnlich ist, so unterscheidet er sich doch davon in mehreren Beziehungen, so daß man ihn nicht den Salzen beizählen kann und genöthigt ist, ihn als einen Körper eigener Art zu betrachten.

Wenn man eine Lösung von Sulfamid mit einer Lösung eines Barytsalzes mischt, so bildet sich zwar ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, aber dieser Niederschlag zeigt, selbst nach einer längeren Ruhe und einem längeren Aufwallen, niemals die Menge Schwefelsäure, welche zur Bildung des Sulfamids angewendet wurde.

Die Kalk- und Strontiansalze wirken auf eine noch auffallendere Weise ein, wodurch man es leicht von gewöhnlichem Ammonialsulfat unterscheiden kann.

Wenn man in eine concentrirte Auflösung von Sulfamid eine Lösung von Strontiumchlorür gießt, so entsteht kein Niederschlag, während das schwefelsaure Ammoniak unter denselben Umständen auf der Stelle einen bedeutenden Niederschlag von Strontiansulfat giebt. Eine Auflösung von Chlorkalcium verhält sich auf gleiche Weise.

Wenn man diese Flüssigkeiten zum Sieden bringt, trüben sie sich jedoch: aber um alle Schwefelsäure des Sulfamids in Form von Strontian- oder Kalksulfat zu erhalten, muß man das Gemisch zur Trockne abdampfen, den Rückstand mit Salzsäure behandeln und von Neuem trocknen.

Das Sulfamid kann lange in Wasser aufgelöst erhalten werden; man kann es sogar zum Krystallisiren bringen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Es liefert Krystalle, die aus Nadeln oder Blättchen zusammengesetzt sind, sehr ver-

schieben von den Krystallen, die das schwefelsaure Ammoniak gibt.

Dieser Stoff kann, streng genommen, auf zweierlei Weise betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelsäure und Ammoniak (SO^2 , $\text{Az}^2 \text{H}^2$) zu sehen, und dann würde seine Auflösung in Wasser eine einfache isomerische Abänderung der wässerigen Auflösung des gewöhnlichen Ammonialsulfats seyn.

Jeboch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der sich zum wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak verhalten würde, wie das Dramid zum sauerklee-sauren Ammoniak. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieses neue Amid Wasser enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Wassers die Existenz dieser Zusammensetzungen nicht unmöglich macht; mir scheint es angemessen, diesen Stoff als ein Amid von der Formel SO^2 , $\text{Az}^2 \text{H}^2$, $\text{H}^2 \text{O}$

zu betrachten.

3307. Unterschwefelsaures Ammoniak. Es wird bereitet, indem man unterschwefelsaures Mangan durch hydrothionsaures Ammoniak zersetzt. Es krystallisirt in Prismen, die in Wasser sehr löslich und an der Luft unveränderlich sind. Diese Krystalle lösen sich bei 16° in 0,79 Theilen Wasser auf.

Schweflichtsaures Ammoniak. Es besitzt einen kühlenden und stechenden Geschmack. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es eine gewisse Menge Sauerstoff und verwandelt sich schnell in schwefelsaures Ammoniak. Diese Umwandlung geht eben so schnell vor sich, wenn es in Wasser aufgelöst ist. Außer Berührung mit Luft in einem Destillirgefäß erhitzt, zersetzt es sich in Wasser, Ammoniak und saures Sulfat, das sich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebnisse dieser Reaction näher untersucht, würde man wahrscheinlich unter den daraus hervorgehenden Producten eine gewisse Menge Sulfimid finden. Dieses Salz löst sich in seinem eigenen Gewichte kalten Wassers und in einer noch kleinern Menge siedenden Wassers. Indem es sich auflöst, bringt es eine sehr beträchtliche Kälte hervor.

Man bereitet es, indem man schweflichtsaures Gas in eine Auflösung von Aezammoniak leitet.

Sulfimid oder wasserfreies Ammoniak-sulfid.

3308. Die ersten Notizen über diesen Stoff sind wir Döbereiner'n schuldig, der es in Gestalt einer soliden, lichtbraunen Masse erhielt, die sich ihm in farbloses Ammoniak-sulfid zu verwandeln schien, als sie mit Wasser zusammengebracht wurde.

Heinrich Rose hat neuerdings diesen Stoff einer aufmerksamen Prüfung unterworfen.

Wenn man wasserfreie, schweflichte Säure und trocknes Ammoniak verbindet, so erhält man eine schmierige Masse von rother, ins Gelbe spielender Farbe. Wendet man Ammoniak im Ueberschuß an, so legt sie sich an die Wände des Gefäßes in Gestalt sternförmiger Krystalle von rother Farbe, die sich besonders bei einem gewissen Grade von Abkühlung erzeugen.

Diese Krystalle haben die Zusammensetzung eines neutralen Ammoniak-sulfids (SO^2 , $\text{Az}^2 \text{H}^0$). Nie bildet sich ein basisches Produkt bei der Operation; aber wenn man einen großen Ueberschuß von schweflichtsaurem Gas anwendet, kann man eine saure Verbindung erhalten, die dann aus der Vereinigung gleicher Volumina beider Gase hervorgeht, wie dies folgende Tabelle nach Versuchen von Rose zeigt.

28 Vol. Ammoniak absorb. 26 Vol. schweflichtsaures Gas.

28	25,4
----	------

19	18,5
----	------

20,4	19,2
------	------

17,6	15,6
------	------

16,8	16,7
------	------

Es verschwand also immer etwaß schweflichte Säure als Ammoniak, was mit den Versuchen von Gay-Lussac übereinstimmt, welche dargethan haben, daß die schweflichte Säure in einem Zustande von etwas stärkerer Verdichtung auftritt, als die andern Gase. Wie also 100 Vol. Sauerstoff nur 96 Vol. schweflichte Säure erzeugen, so muß man schließen, daß 96 Vol. schweflichte Säure 100 Vol. Ammo-

niak verdichten werden, wie sich dies in den Versuchen von Rose zeigt.

Das saure, durch gleiche Volumina beider Gase erzeugte Produkt ist wenig untersucht worden. Rose hat seine ganze Aufmerksamkeit dem neutralen Produkte zugewendet, das aus zwei Volumina Ammoniakgas und einem Volumen schweflichtsaurem Gas entsteht. Dieses ist es, was wir Sulfimid nennen wollen.

Der Luft ausgesetzt, absorbiert das Sulfimid Wasser, wird weiß und zerfließt endlich. Es löst sich in Wasser ganz und mit der größten Leichtigkeit auf. Anfangs zeigt die Auflösung eine bleichgelbe Farbe, die in der Folge verschwindet; mit der Zeit lagert diese Auflösung etwas Schwefel niederfallen. Das Sulfimid giebt unmittelbar einen ähnlichen Bodensatz, wenn man es auflöst, nachdem es lange Zeit aufbewahrt worden.

Die frisch bereitete Auflösung verhält sich, in Betreff einiger Stoffe, wie eine Auflösung von schweflichtsaurem Ammoniak; aber die Mehrzahl der Reagentien veranlassen ganz andere Veränderungen. Eben so verhält es sich mit dem an der Luft zerflossenen Sulfimid.

Z. B. mit Salzsäure behandelt, nimmt es bei einem gewissen Grade von Verdichtung eine röthliche Farbe an; es entsteht ein starker Geruch nach schweflichter Säure, ohne daß ein Absatz von Schwefel erfolgt. Wenn man aber die Flüssigkeit zum Sieden bringt, so giebt die Zersetzung Schwefel und geht auf gleiche Weise vor sich, als ob die Auflösung ein Hyposulfit enthielte. Wenn sie beendigt ist, so findet man viel Schwefelsäure in der Flüssigkeit; ein Barytsalz, welches man hineinbringt, giebt einen reichlichen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Das gelöste Sulfimid verwandelt sich, wenn es lange Zeit in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden, in der Kälte von freien Stücken in neutrales unterschweflichtsaures und neutrales schwefelsaures Ammoniak.

Wenn man einen Ueberschuß von schweflichter Säure zur Bereitung des Produktes angewendet hat, so entwickelt seine Auflösung noch schweflichte Säure unter dem Einflusse

der Salzsäure, gibt aber durch ein fortgesetztes Aufkochen keinen Schwefel. Sie verhält sich also hinsichtlich dieser Säure, wie wasserhaltiges schweflichtsaures Ammoniak; aber zu den übrigen Reagentien verhält sie sich auf dieselbe Weise, wie das Sulfimid.

Die frische Auflösung des Sulfimids wirkt auf die selenichte Säure wie das Ammoniumsulfidhydrat: sie veranlaßt einen rothen Niederschlag von reinem Selen. Der Selen-niederschlag vermindert sich, je älter die Auflösung wird, und er ist alsdann von Schwefel begleitet.

Das aufgelöste, salpetersaure Silber bewirkt in der frischen oder alten Auflösung des Sulfimids dieselben Veränderungen, wie in den Auflösungen der Hyposulfite; ebenso verhält es sich mit dem Quecksilberperchlorür und dem Kupfersulfat. Bei der Siedhize erhält man Sulfüre des Silbers, des Quecksilbers und des Kupfers.

Das Kalihydrat entwickelt, selbst in der Kälte, in der frischen Auflösung des Sulfimids einen Ammoniakgeruch. Wenn man hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, so entsteht nach Verlauf einiger Zeit schweflichte Säure und es setzt sich Schwefel ab. Eine schwache Auflösung von Sulfimid, mit einem Ueberschuß von Kalihydrat gemischt und einer fortgesetzten Kochung unterworfen, bis der Ammoniakgeruch aufhört, sich bemerklich zu machen, giebt im Gegentheil schweflichte Säure ohne einen Absatz von Schwefel, wenn man sie nach ihrem Erkalten mit Salzsäure sättigt.

Man sieht, daß das Sulfimid sich wesentlich von den gewöhnlichen Sulfiten unterscheidet, insofern es, in Wasser aufgelöst, (langsam, wenn man es sich selbst überläßt, hingegen schnell unter dem Einflusse gewisser Reagentien) sich in Schwefelsäure und unterschweflichte Säure zersetzt.

Diese Verbindung muß folglich als ein Amidhydrat betrachtet werden, daß die Formel



hat.

3309. Salpetersaures Ammoniak. Dieses Salz war den alten Chemikern unter dem Namen Nitrum flammans bekannt. Es besitzt einen scharfen, sehr stechenden Ge-

694 Ammoniaksalze u. d. Minerals. gebildete Amide.

schmack; es zerfließt leicht und löst sich in zwei Theilen Wasser bei 15° und in weniger als einem Theile siedenden Wassers. Es krystallisirt in langen, sechsseitigen, durchscheinenden, sehr glänzenden Prismen, wenn man seine Auflösung langsam abdampft und sie allmählig erkalten läßt. Wenn im Gegentheil die Auflösung rasch vor sich geht, so erfolgt eine Krystallisation in langen, biegsamen Nadeln. Dem Feuer ausgesetzt, kommt es in wässrigen Fluß und wird dunkel. Stärker, bis gegen 200° , erhitzt, zerfällt es sich in Wasser und Stickstoffprotorhyd: die Bereitung letzterer Gasart geschieht mittelst dieses Salzes. Wenn das Feuer nicht gehörig geleitet wird, so erfolgt die Zersetzung zu rasch, und es entsteht salpetrigsaures Ammoniak, Ammoniak und Stickstoffdeutorhyd, das mit dem erzeugten Protorhyd gemengt erscheint. Wirft man es in einen glühenden Tiegel, so entzündet es sich schnell und giebt dann die gewöhnlichen Produkte der Zersetzung von Nitraten.

Es wird directe mittelst caustischen oder kohlensauren Ammoniaks und schwacher Salpetersäure bereitet.

Wenn man schön krystallisirtes, salpetersaures Ammoniak nimmt und es einer Temperatur von ungefähr 150° aussetzt, so liefert es eine weiße, compacte Masse, die gegen diese Temperatur hin sich langsam sublimirt. Man meinte ehemals, dieses Sublimat sey nichts anderes, als das salpetersaure Ammoniak selbst; aber alles veranlaßt uns zu glauben, daß es Nitramid enthalte, was zu einer sehr sorgfältigen Untersuchung desselben auffordert.

Dieses Salz enthält

1 Mt. Salpetersäure	. . .	67.50
1 Mt. Ammoniak	. . .	21.25
2 Mt. Wasser	. . .	11.35
		<hr/> 100.00

Salpetrichtsaures Ammoniak. Nach Laurent verbindet sich die salpetrichte Säure mit dem trocknen Ammoniak; aber das Produkt scheint den Amidon analog zu seyn.

Untersalpetrichtsaures Ammoniak. Man erhält es, indem man untersalpetrichtsaures Blei mit schwefelsaurem Ammoniak behandelt. Die geringste Temperaturerhöhung

Die trocknen Sauerstoffsäuren verbinden sich nicht mit dem Ammoniak, ohne daß dies eine tiefgreifende Veränderung erfährt und ohne daß sie selbst eine offenbare Modification erleiden, in Folge deren Zusammensetzungen entstehen, die den Amiden analog sind. Diese Erscheinungen sollen, bezüglich auf die Schwefelsäure und schweflichte Säure, im Verfolg näher untersucht werden.

Unter Einfluß des Wassers verbinden sich die Sauerstoffsäuren mit dem Ammoniak, indem sie Salze bilden, die stets mit Hydratwasser verbunden sind — wenigstens nach den bis jetzt über diese Zusammensetzungen angestellten Versuchen.

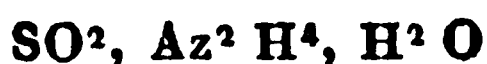
Man kann sich also die eben bezeichneten Verbindungen auf folgende Weise vorstellen:

Salzsaures Ammoniak $= \text{Ch}^2 \text{H}^2, \text{Az}^2 \text{H}^6$

Wasserfreies schwefelsaures $= \text{SO}^3, \text{Az}^2 \text{H}^6$

Wasserhaltiges schwefelsaures $= \text{SO}^3, \text{Az}^2 \text{H}^6, \text{H}^2 \text{O}$

Das wasserfreie Sulfat besitzt Eigenschaften, zufolge deren man mit Grund eine Formel vorziehen kann, die jener eines mit Hydratwasser verbundenen Amids analog ist, nämlich



Die Ammoniakverbindungen, wie jene der bereits näher untersuchten Kohlenwasserstoffe, lassen sich also durch Formeln von einer allgemeinen Form ausdrücken. Vier Volumina dieser wasserstoffigen Basen ersetzen stets ein Atom Kali, wie bereits bemerkt worden ist.

3296. Es ist jedoch hier der Ort, eine Theorie wieder aufzunehmen, die bereits Ampère aufgestellt hat, bei Gelegenheit der eigenthümlichen, unter dem Namen ammoniakalischer Hydrüre des Quecksilbers oder des Kaliums und Quecksilbers beschriebenen Verbindungen. Diese Zusammensetzungen, die man mit so viel Grund mit den Legirungen verglichen hat, würden nach Ampère eine Art Metall, bestehend aus 2 Volumina Stickstoff und 2 Volumina Wasserstoff, enthalten. Es hält uns nichts ab, eine solche Zusammensetzung den Metallen an die Seite zu stellen, nachdem man bereits das Cyan dem Chlor und ähnlichen, nichtmetallischen Stoffen an die Seite gesetzt hat.

zurückgekehrt, wonach das Ammoniak an und für sich die Rolle einer Base spielt. Diese beinahe vergessene Erörterung ward nun vermöge ihres Zusammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es ist unmöglich das Umfassende und Erhabene eines Gesichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle diese so verschiedenen Verbindungen auf die bekannten Gesetze, die in jenen der Metalloxyde herrschen, zurückgeführt erscheinen würden. Man wird sich also nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gelegenheit, ungeachtet der Gründe, die mich bewogen haben, der entgegengesetzten Ansicht zu huldigen, mich der eben bezeichneten zugeneigt habe.

Von einer andern Seite betrachtet, verhält es sich immerhin auch nicht wie mit einer einzeln stehenden Thatsache, wenn man dem Ammoniak die Rolle einer alkalischen Base zutheilt. Man sieht hierin nur eine Folge eines Principes, das nicht weniger umfassend und der Aufmerksamkeit werth ist, als das vorher erwähnte. In der That ist es nicht naturgemäss, anzunehmen, daß der Wasserstoff in Vereinigung mit den einfachen Stoffen bald Säuren, bald Basen bilden könne, je nachdem seine Eigenthümlichkeiten dem antagonistischen Element gegenüber vorherrschen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenommen worden wäre, würden der Schwefeläther und seine Analoga die Rolle einer Base zugetheilt erhalten haben. In dem ganzen Bereiche der bekannten Erscheinungen sind es nur jene, welche sich auf die Theorie der Substitutionen beziehen, die nur aus einer bloßen Hypothese — jener, welche in diesem Werk angenommen worden, — zu erklären sind. So ist, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich diese Zeilen schreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in den Wissenschaften haben die zahlreichen Thatsachen, die seit einigen Jahren untersucht worden sind, indem sie den Kreis der Untersuchung erweiterten, statt die Frage, welche die ersten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuheben, im Gegentheil unsre Zweifel vermehrt.

Diese Hypothesen bei Seite lassend, werden wir uns hier an die reine und einfache Darstellung der Thatsachen

halten, bis die Erfahrung entschieden haben wird. Wir werden also das Ammoniak als eine Base an und für sich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammonialsalze verdienen einige Aufmerksamkeit, insofern sie jenen der Kali- oder Natronsalze sehr analog sind; wiewohl ihre Zusammensetzung sie gerade jenen Aetherarten sehr nahe bringt, welche sich von ihnen durch ihre Eigenschaften in hohem Grade unterscheiden.

Die Ammonialsalze sind sämmtlich löslich, farblos und von stechendem Geschmack. Sie sind alle fest, ausgenommen das basische Fluoborat. Sie sind neutral, basisch oder sauer, je nach den Verhältnissen der Säure zur Base. Die basischen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakalischen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen sich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beständige Sauerstoffsäuren enthalten, zersetzen sich durch die Wärme, indem sie verschiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu suchen wären.

Das Chlor zerlegt jederzeit ihre Base, indem es Stickstoffchlorür bildet oder den Stickstoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen diesen Salzen das bereits untersuchte ammoniakalische Hydrür.

Die Basen der ersten Abtheilung scheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweise bewirkt eben dies die Magnesia, und so verhält es sich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden.

In den Ammonialsalzen findet sich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silbersalze und besitzt alle Eigenschaften der aufgelösten Chlorsäure; das Sulfat fällt die Barytsalze und gleicht völlig den löslichen metallischen Sulfaten u. s. w.

Man kann also gewissermassen festsetzen, daß in dieser Klasse von Salzen Base und Säure leicht und schnell jenen Gesetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Basen oder der Salze auf die Salze geschehen, d. h. den so fruchtbaren Gesetzen, die Berthollet aufgestellt hat.

696 Ammoniaksalze u. d. Mineralis. gebildete Amide.

dünnter Schwefelsäure erhält, mit Ammoniak sättigt. Man filtrirt die Flüssigkeit, um den neutralen phosphorsauren Kalk abzusondern, der sich niederschlägt, und concentrirt sie. Man erhält große Krystalle, die sich in fünf Theilen kalten Wassers und in einer geringeren Menge siedenden Wassers auflösen. Einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, läßt dieses Salz sein Ammoniak entweichen und man erhält glasichte Phosphorsäure. Auf dieser Zersetzung beruht sogar eine der zur Bereitung dieser Säure angewendeten Verfahrensweise.

Dieses Salz enthält

1 Mt. Phosphorsäure	892.3	62.07
1 Mt. Ammoniak	214.5	14.55
6 Mt. Wasser	337.5	23.28
	<hr/>	
	1444.3	100.00

Man erhält ein basisches Ammoniakphosphat, indem man Aegammoniak in eine Auflösung von neutralem oder saurem phosphorsaurem Ammoniak gießt. Dieser Stoff ist sehr wenig löslich in Wasser und schlägt sich daraus in Form eines dicken Magma nieder. An der freien Luft verliert er sein überschüssiges Ammoniak und verwandelt sich in neutrales Phosphat.

Phosphorichtsaures Ammoniak. Dieses Salz ist zerfließlich. Es ist in zwei Theilen kalten Wassers und in einer geringeren Menge siedenden Wassers löslich.

Durch die Einwirkung der Wärme verwandelt es sich in Ammoniak und phosphorichte Säure, welche sich ihrerseits in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt.

3311. Arseniksaure Ammoniaksalze. Das neutrale Salz wird bereitet, indem man einen Ueberschuß von Ammoniak in eine Auflösung von Arseniksaure gießt, bis ein Niederschlag entsteht; man filtrirt die Flüssigkeit, welche durch freiwillige Verdunstung, große Krystalle giebt, deren Form das schiefe Prisma mit rhomboidaler Basis ist. Dieses Salz färbt den Weichensyrup grün. Der Luft ausgesetzt, wenn es krystallisirt ist, verwittert es und verwandelt sich in saures Arseniat.

Ammoniaksalze u. d. Minerals. gebildete Amide. 697

Es enthält

1 At. Arseniksäure .	1440,7	65,4
2 At. Ammoniak .	429,0	19,3
6 At. Wasser . . .	337,5	15,3
	<hr/>	
	2207,5	100,0

Das Doppelsarseniat erhält man, indem man einen Ueberschuß von Säure zu der neutralen Verbindung setzt. Es krystallisirt durch freiwillige Verdunstung in großen regelmäßigen Krystallen, deren primitive Form das Octaeder mit quadratischer Basis ist; es ist unveränderlich an der Luft.

Es enthält

1 At. Arseniksäure .	1440,7	72,4
1 At. Ammoniak .	214,4	10,7
6 At. Wasser . . .	337,5	16,9
	<hr/>	
	1962,7	100,0

Wenn man einen Ueberschuß von Ammoniak zu den vorigen Salzen setzt, so erhält man einen Niederschlag von basischem, wenig löslichem Arseniat.

Arsenigsaures Ammoniak. Wenn man arsenige Säure in caustischem Ammoniak auflöst, kann man eine neutrale Auflösung erhalten; aber wenn diese abgedampft wird, so giebt sie arsenige Säure, die krystallisirt, und Ammoniak, welches entweicht.

3312. Borsäure Ammoniaksalze. Man bereitet das neutrale Salz, indem man Borsäure mit Aegammoniak in bedeutendem Ueberschusse in Berührung bringt und die Auflösung freiwillig verdunsten läßt. Man erhält Krystalle von octaedrischer Form. Dieses Salz verwittert und bedarf gegen 12 Theile Wasser um sich aufzulösen.

Wenn man so genau als möglich Borsäure mit Ammoniak sättigt, ohne einen Ueberschuß davon zuzulassen, so erhält man doppeltborsaures Ammoniak, das in durchscheinenden, an der Luft unveränderlichen Prismen krystallisirt. Die Borsäure hat so wenig Verwandtschaft zum Ammoniak, daß dieses Salz selbst nach Art der Alkalien reagirt.

Es giebt ein Ammoniaksubborat, welches man erhält, indem man das neutrale Borat mit Hülfe der Wärme in sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit auflöst. Wenn man kry-

693 Ammoniaksalze u. d. Mineralsf. gebildete Amide.

flüssige Borsäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, so findet eine Absorption von Gas statt und es erzeugt sich dasselbe Salz. Die Einwirkung der wasserfreien Borsäure auf das Ammoniak ist noch nicht erforscht worden. Es bildet sich ohne Zweifel ein Amid.

3313. Kohlensaure Ammoniaksalze. Auerthalbkohlensaures Ammoniak. Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer steinzeugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken seyn. Man erhitzt die bis zu drei Vierteltheilen angefüllte Retorte stufenweise, bis sie glühend wird. Das anderthalbkohlensaure Ammoniak entwickelt sich in Gestalt eines weißen Dampfes, welcher sich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es sammelt, wenn die Operation zu Ende ist. Es erscheint in Gestalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-kristallinischem Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorcalcium zurück.

Man bereitet dieses Salz im Großen für die Bedürfnisse des Handels. Man bedient sich verkitteter steinzeugener Retorten, um die Zersetzung vorzunehmen. Die Vorlage ist ein glasiertes Gefäß, das aus zwei Stücken besteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verschlossen ist, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gase mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengesetzten Falle vermehrt man es.

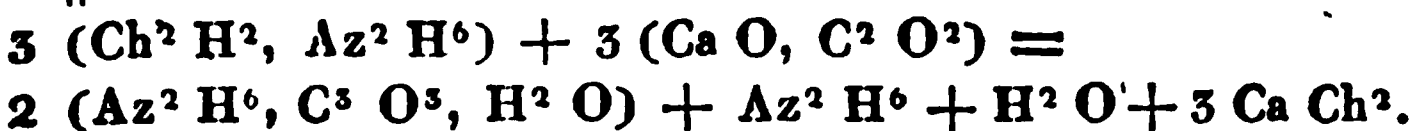
Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorsichtig und langsam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, sich zu verdichten. Außerdem muß man sehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male sublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche sich im untern

Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüssigkeit geschwängert sind.

Dieses Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Versuche angestellt hat. Wenn man es destillirt, so werden die Kohlensäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgestalt bestehen. Erst nach sehr langer Zeit stellt sich die Verbindung wieder her. Dieser Umstand erklärt die Verluste, von denen eben gesprochen wurde, also die Nothwendigkeit, worin man sich befindet, die erste Destillation langsam vor sich gehn zu lassen.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak, welches sich unter den oben beschriebenen Umständen bildet, geht aus sehr verwickelten Reactionsverhältnissen hervor. Es bildet sich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Wasser, anderthalbkohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz selbst Wasser enthält, so theilt sich das erzeugte Wasser in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberschuß von Ammoniak aufzulösen, der andere aber sich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel versinnlicht diese Reactionsverhältnisse:



Das frisch bereitete anderthalbkohlensaure Ammoniak enthält also

4 Vol. Ammoniak	. .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlensäure	. .	414,8	55,9
2 Vol. Wasserdampf	. .	112,5	15,2
		<hr/> 741,8	<hr/> 100,0

Läßt man es an der Luft liegen, so verliert dieses Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Wasserdampf an und wird so zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man stößt also im Handel nothwendigerweise auf Carbonat in verschiedenem Zustande, je nachdem es neu oder alt ist.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak zeigt die Reactionerscheinungen des Ammoniaks: es färbt den Weilschensyrup bedeutend grün, besitzt einen scharfen und stechenden

Geschmack und einen sehr deutlichen Ammoniakgeruch. Es ist sehr flüchtig und verdunstet nach und nach an freier Luft, selbst bei gewöhnlicher Temperatur: man vertreibt es sehr leicht aus seiner Auflösung in Wasser, wenn man diese Auflösung zum Sieden bringt. Es ist sehr löslich in kaltem Wasser. Mit den verschiedenen alkalischen Basen in Berührung gebracht, überläßt es ihnen seine Säure und läßt sein Ammoniak entweichen. Es fällt die Kalksalze, aber die Reaction ist mit einer Entbindung von Kohlensäure begleitet.

Wiewohl es bei der Temperatur des siedenden Wassers flüchtig ist, kann es doch aus einer heißen Auflösung durch Abkühlung in Krystallen erhalten werden. Dazu reicht es hin, Wasser von 60 oder 80° C. damit zu sättigen. Man filtrirt die Auflösung, und sie setzt durch Abkühlung eine große Anzahl durchscheinender, körniger Krystalle ohne deutlich ausgeprägte Form ab. In diesem Zustande verkauft man es in den Apotheken unter dem Namen flüchtiges, englisches Salz.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak durch Sublimation erhalten, wurde von den alten Chemikern mit dem Namen festes, flüchtiges Alkali bezeichnet.

3314. Doppeltkohlensaures Ammoniak. Man bereitet dieses Salz, indem man einen Strom Kohlensäuregas in eine Auflösung von caustischem Ammoniak oder anderthalbkohlensaurem Ammoniak leitet. Man kann es sogar erhalten, wenn man dieses letztere Salz an der Luft liegen läßt; es verliert einen Theil seines Ammoniaks und verändert sich in Bicarbonat.

Das doppeltkohlensaure Ammoniak ist weniger löslich in Wasser, als das anderthalbkohlensaure; es löst sich in acht Theilen kalten Wassers und in einer geringern Quantität heißen Wassers auf, aus welcher es sich durch Abkühlung wieder ausscheidet. Sein Geschmack und seine Reactionerscheinungen sind nicht alkalisch. Es besitzt keinen ammoniakalischen Geruch. Wenn man seine Auflösung erhitzt, so scheidet sich ein Theil seiner Kohlensäure aus und das Salz selbst verflüchtigt sich sodann, zu Sesquicarbonat reducirt.

Ammoniaksalze u. d. Minerals. gebildete Amide. 701

Wenn man das doppeltkohlensaure Ammoniak mit einem lichen Salz in Berührung bringt, außer solchen, die Bicarbonate bilden können, so entsteht daraus eine Entbindung von Kohlensäuregas und ein Niederschlag von Carbonat.

Das doppeltkohlensaure Ammoniak enthält.

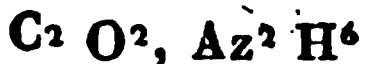
4 Vol. Ammoniak . . .	214,5	21,6
4 Vol. Kohlensäure . . .	553,0	55,8
4 Vol. Wasserdampf . . .	225,0	22,6
	<hr/> 992,5	<hr/> 100,0

Dieses Salz wird bisweilen als Reagens angewendet.

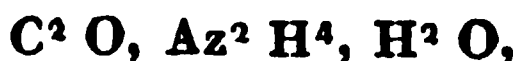
3315. Unterkohlensaures Ammoniak. Wenn man ein Volumen trocknes Kohlensäuregas und zwei Volumina ebenfalls trocknes Ammoniakgas zusammenmischt, so geht die Gasabsorption langsam, aber vollkommen zu Stande, man erhält ein festes, weißes Produkt, welches sich an die Wände des Gefäßes in Krystallen anlegt. Wenn man einen Ueberschuß der einen oder andern Gasart anwendet, geht die Absorption immer auf gleiche Weise vor sich, vorausgesetzt, daß die Gase vollkommen trocken sind. Wenn diese feucht sind, so kann man eine bedeutendere Absorption von Kohlensäuregas erlangen und es erzeugt sich dann anderthalbkohlensaures oder sogar doppeltkohlensaures Ammoniak.

Wenn man das unterkohlensaure Ammoniak mit Wasser behandelt, wandelt man es in anderthalbkohlensaures um.

Es ist sehr glaublich, daß dieses angebliche Salz nichts anderes ist als ein Amid und daß man, statt es durch die Formel



auszudrücken, man es vielmehr aufzufassen hat, als gebildet aus



welchem Falle es Harnstoffhydrat darstellen würde. Nichts verdient sicherlich mehr Aufmerksamkeit, als die Untersuchung der eigenthümlichen Zusammensetzung, der einzigen unter den, die das Ammoniak mit den trocknen Sauerstoffsäuren bildet, welche die Charaktere eines Salzes hinreichend deutlich zeigt, so daß man sich in Betreff ihrer täuschen konnte; in alles veranlaßt uns zu glauben, daß die bis jetzt über

deren Beschaffenheit herrschende Meinung einen Irrthum enthält.

3316. Das Ammoniak bildet mit vielen andern Säuren Verbindungen von geringem Interesse. Diejenigen, welche einige Aufmerksamkeit verdienen, haben wir, was die organischen Säuren betrifft, schon betrachtet, indem wir uns zu den einzelnen Säuren beschäftigten. Es bleibt uns noch übrig, einige Worte über eine Reihe von Zusammensetzungen zu sagen, welche Davy ausgemittelt und neuerdings Rose mit viel Sorgfalt und glücklichem Erfolge untersucht hat. Dies sind die Produkte, welche das Ammoniak durch seine Verbindung mit verschiedenen metallischen oder nichtmetallischen Chlorüren bildet.

Das trockne Ammoniakgas wirkt lebhaft auf das Phosphorprotoclorür ein. Es erzeugt sich viel Wärme und man erhält eine harte, weiße, pulverige Materie, welche zu und wieder braune Flecken zeigt: Rose schreibt letztere den durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung freigesetzten Phosphor zu. Wenn man das Ammoniak sehr langsam auf das Phosphorchlorür leitet und es mittels einer kalten Mischung abkühlt, so ist das erhaltene Ammoniakchlorophosphür vollkommen weiß und ohne braune Flecken.

Diese Verbindung, wenn sie schön weiß ist, löst sich in Wasser langsam, aber vollständig auf. Ihre Zusammensetzung ist so beschaffen, daß, wenn man Wasser dazu bringt, es neutrales phosphorigsaures und salzsaures Ammoniak giebt. Sie enthält also $\text{Ph Cl}^3 + 5 \text{ Az H}^3$.

Mittels dieser Zusammensetzung hat Rose neuerdings das Phosphorazotür erhalten.

Um diesen merkwürdigen Stoff zu erhalten, glüht man frischbereitetes Ammoniakchlorophosphür, indem man Sorge trägt, jeden Luftzugang abzuhalten. Man erreicht diesen Zweck, indem man die Substanz in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase von hinreichend großem Durchmesser bringt. Man erhitzt diese mit Vorsicht über einem guten Kohlenfeuer, während man einen Luftstrom von Kohlensäure, die über Chlorcalcium ausgetrocknet worden, zuleitet. Man

ß die Operation fortsetzen, bis sich keine Dämpfe von salz-
rem Ammoniak mehr entwickeln.

Der Rückstand ist reines Phosphorazotür, bestehend aus
einem Atom Phosphor und zwei Atomen Stickstoff.

Ich glaube hier einige Eigenschaften dieses Stoffes an-
zu führen. Er erscheint in Form eines leichten, be-
idigen, unschmelzbaren und am Feuer, bei abgehaltenem
zutritte, unveränderlichen Pulvers. Erhitzt man ihn an
der Luft, so bildet sich Phosphorsäure. Er ist unlöslich
Wasser und beinahe in allen Säuren. Die rauchende
lpetersäure und die concentrirte Schwefelsäure verwandeln
in Phosphorsäure. Er widersteht der Einwirkung der
igen Säuren, so wie jener der concentrirten Auflösungen
Alkalien. Mit geschmolzenem Kalihydrat gemengt, zer-
t er sich leicht: es entwickelt sich viel Ammoniak und es
steht phosphorsaures Kali.

Der Wasserstoff wirkt, bei der Glühhitze, auf diesen
off in sehr merkwürdiger Weise ein: er zerlegt ihn, indem
moniak entsteht, und läßt den Phosphor frei werden.

Das Phosphorperchlorür, wie das Protochlorür, absor-
t das trockne Ammoniakgas mit Schnelligkeit; aber die
ebindung, die es mit ihm eingeht, ist weniger beständig,
die vorige, und die absorbirten Mengen Ammoniak va-
ren außerdem sehr; das beständige Mischungsverhältniß
noch nicht bekannt.

3417. Unter den durch Metallchlorüre gebildeten Zu-
mmensetzungen werden wir uns begnügen, die folgenden
erwähnen:

Das Zinnperchlorür, in Vereinigung mit dem Am-
niak, bildet unmittelbar und mit Wärmeentwicklung eine
sammensetzung, die nach H. Rose enthält:

Zinnperchlorür	86,73
Ammoniak . .	13,27
	<hr/> 100,00

Man kann sie in Wasserstoffgas destilliren; sie verliert
ß ein wenig freies Ammoniak, welches entweicht. Das
asser zerlegt sie nicht.

die Auflösung von Jod-Perchlorat mit Ar
Es erscheint in Gestalt kleiner, körniger Kl
einem pfeisenden Geräusch unter Verbreitun
gen, violetten Lichtes und von Joddämpfen
man sie auf glühende Kohlen oder einen
wirft. Wenn man es in einer Glasröhre erhi

Bromsaures Ammoniak. Dieses
näher erforscht.

3305. **Schwefelsaures Ammoniak.**
Sulfat wird im Großen bei der Fabricatio
bereiten. Man erhält es, entweder durch
ammoniakalischen Flüssigkeit, die man bei
thierischer Stoffe gewinnt, mit Schwefelsäu
man diese nämliche Flüssigkeit durch Schichte
saurem Kalk filtrirt. In dem einen wie im
hält man mit schwefelsaurem Ammoniak geschi
ser. Man concentrirt diese Flüssigkeit und
Krystallisiren, wodurch man rohes, schwefelsa
bekommt, das mit einer gewissen Menge bei
erzeugten, empyreumatischen Deles verunrei
trocknet dieses Salz stark ab, um einen the
matischen Deles zu verflüchtigen und den and
Carbonisation weniger löslich zu machen.

Wenn die Hitze gehörig geleitet wird, s

entbindet sich zu gleicher Zeit Salzsäure und manchmal auch Ammoniak, wenn die Zusammensetzung damit gesättigt ist.

3318. Das Ammoniak wird noch absorbirt von den Chlorüren von Silicium, Zirconium, Arsenik, Nickel, Silber und wahrscheinlich von noch anderen Chlorüren; es entstehen daraus Verbindungen derselben Art, wie die eben besprochenen, aber ihre stöchiometrischen Verhältnisse sind noch nicht bestimmt. Man erinnert sich, daß durch Erhitzung des trocknen, mit Ammoniak gesättigten Silberchlorürs in einer verschlossenen Röhre Faraday dahin gelangt ist, jenes Gas in flüssiger Form darzustellen. Dieses Chlorür absorbirt in der Kälte große Mengen desselben, die es bei gelinder Hitze wieder fahren läßt.

Die wichtigen Ergebnisse, welche Rose bei der Untersuchung der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorprotochlorür erhalten, müssen zu einer aufmerksameren Untersuchung der metallischen Verbindungen, von denen so eben die Rede war, einladen. Würden sie nicht ein Mittel darbieten, sich metallische Azotüre von beständiger Zusammensetzung zu verschaffen?

Es würde nicht weniger interessant seyn, die Einwirkung des Ammoniaks auf die entsprechenden Bromüre, Jodüre und Sulfüre zu studiren. Vielleicht würden z. B. in gewissen Fällen, wo die ammoniakalisirten Chlorüre zerstörenden Reactionen unterliegen, hiezu die durch Jod gebildeten Zusammensetzungen besser passen, da die Verwandtschaft dieses letztern Elementes zum Wasserstoff und seine Tendenz, das Ammoniak zu zerlegen, geringer sind.



Kapitel XIX.

Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabilische Alkalien, organische Alkalien, Alkaloide, versteht man eine Klasse von zusammengesetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die ersten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erst von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Existenz des Morphinum, eines der bedeutendsten unter ihnen, durch Serturner außer Zweifel gesetzt wurde. Seine erste, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre später herausgab, die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen neuen Stoff lenkte. Kaum war dessen Existenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Basen kennen lehrten, unter welchen sich das Chinin befindet, das die Therapie mit so viel Vortheil sich angeeignet hat.

Die organischen Basen zeigen sämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thierischen Organismus, die sie zu furchtbaren Giften oder heroischen Arzneimitteln macht. Sobald diese Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, suchte man ähnliche Basen in allen durch ihre physiologische Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und fast immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es ist also anzunehmen, daß die Anzahl dieser Stoffe einst nicht wenig beträchtlich seyn wird, als jene der organischen Säuren.

Die organischen Basen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechselung derselben mit den basischen Kohlenwasserstoffen, von denen wir im Vorhergehenden gesprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben

alle den Beilchensyrup grün und sättigen die kräftigsten Säuren durch einfache Mischung und ohne daß es nöthig wäre, zu den Vorsichtsmaßregeln seine Zuflucht zu nehmen, die man bei der Bildung der Aetherarten anwendet. Die Salze, die sie bilden, verhalten sich wie gewöhnliche Salze und gehorchen unmittelbar der Wirkung der Reagentien, die geeignet sind, die Säure oder die Base darin zu entdecken.

Im Allgemeinen sind die organischen Alkalien fest, es könnten aber auch flüssige existiren. Sie sind geruchlos und beständig; doch scheinen das Cinchonin, das Daturin, das Hyoscyamin, das Atropin und das Nicotin bei erhöhter Temperatur flüchtig zu seyn. Man hat sogar, im Schierling, die Existenz eines Alkali angedeutet, welches bei gewöhnlicher Temperatur riechbar und flüchtig seyn sollte.

Diejenigen, welche man am genauesten kennt, sind sehr intensiv bitter oder scharf. Sie übertreffen das Wasser an Dichte und krystallisiren mehr oder weniger leicht.

Der Destillation unterworfen, zersetzen sich die firen im Allgemeinen in eine bedeutende Menge eines theerartigen Productes, das von wenig wässriger, empyreumatischer und ammoniakalischer Flüssigkeit begleitet ist. Es entwickelt sich wenig Gas.

In Berührung mit der Luft erhitzt, können alle diese Basen sich entzünden, und brennen dann nach Art der Harze mit einer rußenden Flamme.

3320. Die organischen Basen verändern sich nicht an der Luft, weder im trocknen noch im feuchten Zustande.

Chlor, Brom und Jod wirken kräftig auf sie ein, denn sie werden davon aufgelöst und verändert. Aber die Produkte dieser Einwirkung sind noch nicht untersucht worden. Donné hat sich mit der färbenden Einwirkung des Broms oder Joddampfes auf diese Stoffe beschäftigt. Im Allgemeinen nehmen sie gelbe oder braune Färbungen an, wenn man sie unter eine Glocke neben eine Kapsel, welche Brom oder Jod enthält, bringt. Diese Reaction kann nicht dazu dienen, sie unter sich zu unterscheiden. Der Schwefel verändert sie nicht und geht selbst keinerlei Vereinigung mit ihnen ein.

schieden von den Krystallen, die das schwefelsaure Ammonial gibt.

Dieser Stoff kann, streng genommen, auf zweierlei Weise betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelsäure und Ammonial (SO^2 , $\text{Az}^2 \text{H}^2$) zu sehen, und dann würde seine Auflösung in Wasser eine einfache isomerische Abänderung der wässerigen Auflösung des gewöhnlichen Ammonialsulfats seyn.

Jedoch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der sich zum wasserhaltigen schwefelsauren Ammonial verhalten würde, wie das Oxamid zum sauerklee-sauren Ammonial. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieses neue Amid Wasser enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Wassers die Existenz dieser Zusammensetzungen nicht unmöglich macht; mir scheint es angemessen, diesen Stoff als ein Amid von der Formel SO^2 , $\text{Az}^2 \text{H}^2$, $\text{H}^2 \text{O}$

zu betrachten.

3307. Unterschwefelsaures Ammonial. Es wird bereitet, indem man unterschwefelsaures Mangan durch hydrothionsaures Ammonial zersetzt. Es krystallisirt in Prismen, die in Wasser sehr löslich und an der Luft unveränderlich sind. Diese Krystalle lösen sich bei 16° in 0,79 Theilen Wasser auf.

Schweflichtsaures Ammonial. Es besitzt einen kühlenden und stechenden Geschmack. Der Luft ausgesetzt, absorbirt es eine gewisse Menge Sauerstoff und verwandelt sich schnell in schwefelsaures Ammonial. Diese Umwandlung geht eben so schnell vor sich, wenn es in Wasser aufgelöst ist. Außer Berührung mit Luft in einem Destillirgefäß erhitzt, zersetzt es sich in Wasser, Ammonial und saures Sulfat, das sich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebnisse dieser Reaction näher untersuchte, wurde man wahrscheinlich unter den daraus hervorgehenden Produkten eine gewisse Menge Sulfamid finden. Dieses Salz löst sich in seinem eigenen Gewichte kalten Wassers und in einer noch kleinern Menge siedenden Wassers. Indem es sich auflöst, bringt es eine sehr beträchtliche Kälte hervor.

Löst sich in einem Ueberschusse von Säure, oder selbst im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeschlagen.

Wenn man in eine Auflösung eines Hydrochlorats mit organischer Base eine verdünnte Lösung von Quecksilberdoppelchlorür gießt, so bildet sich nach Caillot ein weißer, käsiger Niederschlag, der durch Umrühren sehr reichlich entsteht. Dieser Niederschlag ist im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er ist unkrystallisirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geschmack erinnert an den des Quecksilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er ist eine Zusammensetzung aus Quecksilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Base.

Die Hydriodate mit organischer Basis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Quecksilberjodür.

Man sieht hieraus, daß diese Salze sich wie das salzsaure oder hydriodsaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organischen Basen in den Vegetabilien nicht frei vor; sie finden sich darin mit mehr oder weniger starken Säuren, welche sie sättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweise gewisse Pflanzenfamilien und oft findet sich die nämliche Base in mehreren Arten desselben Geschlechtes. Man kann nicht sagen, daß sie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, wiewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß sie nicht auf zufällige Weise in dem Pflanzengewebe abgelagert sind.

Nichts ist leichter, als die Extraction der unlöslichen Basen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabilische Substanz mit Wasser, das mittels Salzsäure angesäuert ist, zu behandeln. Nach einem angemessenen Aufkochen filtrirt man die Flüssigkeit, welche das durch den Ueberschuß von Säure aufgelöste Alkali enthält, und neutralisirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magnesia. Das freigewordene Alkali schlägt sich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali selbst löslich ist, kann diese Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verschiedenen Processen seine Zuflucht nehmen, welche

708 Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

Die am genauesten bekannten unter diesen Basen sind wenig löslich in Wasser. Aber dieser Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man sieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigsten löslichen sich den Beobachtern zuerst darbieten mußten. Man kennt bereits solche, die sich leicht in Wasser auflösen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löst sie in der Wärme sehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Gestalt von mehr oder weniger bestimmbarren Krystallen zurück.

Da diese Basen löslich sind, so müssen sie den unlöslichen Metalloxyden vorausgehen, was ihre Tendenz, sich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Basen der ersten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magnesia stehen sie nach. Diese letztern Stoffe werden also angewendet, um die Salze, welche die organischen Basen bilden, zu zersetzen und diese für sich darzustellen.

Alle ihre Salze sind durch die Volta'sche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erscheint die Säure am positiven Pole und die Base am negativen.

Die Sulfate, Nitrates, Hydrochlorate, Acetate sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Die Tartrate, Oxalate und Gallate sind häufig unlöslich, aber sie lösen sich fast immer auf, wenn ein Ueberschuß von Säure dies begünstigt.

Die Jodsäure bildet fast mit allen diesen Alkalien (besonders in Alkohol) lösliche basische Salze und unlösliche Neutralsalze. Serullas bezeichnet diese Säure als ein gutes Mittel, die leichtesten Spuren dieser Basen aus einer weingeistigen Auflösung niederzuschlagen, selbst wenn sie als Salze darin enthalten sind. Eine weingeistige Lösung von Jodsäure schlägt gleichfalls die im Wasser aufgelösten Salze nieder. Das Morphinum verhält sich auf eine eigenthümliche Weise; es zersetzt die Jodsäure und macht das Jod frei.

Der Gerbstoff bildet mit diesen Basen Zusammensetzungen, die häufig unlöslich sind. Fast alle ihre Salze werden durch Gallapfeltinctur gefällt; aber der Niederschlag

Organische Alkalien und ihre Verbindungen. 709

löst sich in einem Ueberschusse von Säure, oder selbst im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeschlagen.

Wenn man in eine Auflösung eines Hydrochlorats mit organischer Base eine verdünnte Lösung von Quecksilberdoppelchlorür gießt, so bildet sich nach Gaillot ein weißer, käsiger Niederschlag, der durch Umrühren sehr reichlich entsteht. Dieser Niederschlag ist im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er ist unkrystallisirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geschmack erinnert an den des Quecksilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er ist eine Zusammensetzung aus Quecksilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Base.

Die Hydriodate mit organischer Basis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Quecksilberjodür.

Man sieht hieraus, daß diese Salze sich wie das salzsaure oder hydriodsaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organischen Basen in den Vegetabilien nicht frei vor; sie finden sich darin mit mehr oder weniger starken Säuren, welche sie sättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweise gewisse Pflanzenfamilien und oft findet sich die nämliche Base in mehreren Arten desselben Geschlechtes. Man kann nicht sagen, daß sie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, miewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß sie nicht auf zufällige Weise in dem Pflanzengewebe abgelagert sind.

Nichts ist leichter, als die Extraction der unlöslichen Basen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabilische Substanz mit Wasser, das mittels Salzsäure angesäuert ist, zu behandeln. Nach einem angemessenen Aufkochen filtrirt man die Flüssigkeit, welche das durch den Ueberschuß von Säure aufgelöste Alkali enthält, und neutralisirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magnesia. Das freigewordene Alkali schlägt sich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali selbst löslich ist, kann diese Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verschiedenen Processen seine Zuflucht nehmen, welche

Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

Sie werden einzelnen Fall besonders auseinandergesetzt werden sollen.

5322. Die Zusammensetzung dieser Basen ist in den letzten Zeiten ein Gegenstand der Versuche verschiedener Chemiker geworden. Nach den Kenntnissen, welche man über diese Sache besitzt, kommen ihnen folgende Formeln zu:

- Cinchonin . . $C^{40} H^{12} Az^2 O$
- Chinin . . . $C^{40} H^{24} Az^2 O^2 + H^4 O^2$
- Aricin . . . $C^{40} H^{24} Az^2 O^2$
- Strychnin . . $C^{60} H^{32} Az^2 O^2$
- Brucin . . . $C^{64} H^{26} Az^2 O^2 + H^{12} O^2$
- Morphin . . . $C^{68} H^{30} Az^2 O^2 + H^8 O^2$
- Codain . . . $C^{62} H^{40} Az^2 O^2 + H^4 O^2$
- Narkotin . . $C^{80} H^{40} Az^2 O^{12}$
- Narcein . . . $C^{60} H^{40} Az^2 O^{12}$
- Delphin . . . $C^{64} H^{38} Az^2 O^2$
- Veratrine . . $C^{68} H^{42} Az^2 O^2$

Es ist leicht einzusehen, daß diese Basen ein beträchtliches Atomgewicht und in Folge hiervon eine schwache Sättigungscapacität haben.

Man kann die Bemerkung machen, daß die Sauerstoffmengen, welche sie enthalten, in keinem Verhältniß mit ihrer Sättigungscapacität stehen und daß sie nicht, um Neutralsalze zu bilden, Mengen von Säuren, die ihrem Sauerstoffe proportional sind, aufnehmen. Der Kohlenstoff, der Wasserstoff weichen in ihnen in quantitativer Hinsicht nicht weniger, als der Sauerstoff, von einander ab und zeigen kein beständiges Verhältniß unter sich.

Ein einziges von ihren Elementen, der Stickstoff, scheint constant und es ist bemerkenswerth, daß seine Menge genau dieselbe ist, welche ein Aequivalent Ammoniak enthalten würde. Man würde jedoch Unrecht haben, wenn man sich unbedingt auf diese Regel verlassen wollte. Man kann immer, indem man das Atom verdoppelt oder halbiert, es auf diese Menge von Stickstoff zurückführen, aber man setzt sich der Gefahr aus, sie um ihres Sättigungsverhältnisses willen als Analoga verschiedener Salze zu betrachten. Man muß also für jede einzelne Base das Atom aus der

Untersuchung der Salze, unabhängig von der Elementaranalyse, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß diese Basen Ammoniak enthielten und diesem ihren alkalischen Charakter verdankten. Aber diese Meinung kann nicht gegründet seyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweise mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von seiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben. — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorlesungen die organischen Alkalien mit dem Harnstoff verglichen, und ich sehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wie jene, so bildet der Harnstoff bestimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zusammensetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde also geneigt seyn, die organischen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und saure Amide; nichts steht der Existenz basischer Amide entgegen. Wie es sich auch hiemit verhalte, so ist offenbar, daß man die eigentliche Beschaffenheit der vegetabilischen Alkalien nicht kennt und daß man sogar bis jetzt sich keine Mühe gegeben hat, dieselbe zu erforschen. Die Chemiker, welche sie untersucht haben, sind im Allgemeinen von den Gesichtspunkten der alten Schule der organischen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiste der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinsichtlich der Ammoniaksalze und der Aetherarten vorschlägt, findet hier einen wichtigen Anstoß, denn man kann sie nicht auf diese Basen anwenden, da nichts berechtigt, diese als Oxyde eines zusammengefügten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden sie sich rein und einfach mit den Wasserstoffsäuren, ohne einen Verlust zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde also annehmen müssen, wenn man kein salzsaures Salz zulassen will, daß der Wasserstoff der Wasserstoffsäure sich mit der Base vereinigt, um sie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieses seinerseits sich mit

698 Ammoniaksalze u. d. Mineralf. gebildete Amide.

flüssigte Worsäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, so findet eine Absorption von Gas statt und es erzeugt sich dasselbe Salz. Die Einwirkung der wasserfreien Worsäure auf das Ammoniak ist noch nicht erforscht worden. Es bildet sich ohne Zweifel ein Amid.

5513. Kohlensaure Ammoniaksalze. Anderthalbkohlensaures Ammoniak. Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer feingezugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken seyn. Man erhitzt die bis zu drei Viertheilen angefüllte Retorte stufenweise, bis sie glühend wird. Das anderthalbkohlensaure Ammoniak entwickelt sich in Gestalt eines weißen Dampfes, welcher sich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es sammelt, wenn die Operation zu Ende ist. Es erscheint in Gestalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-krySTALLINISCHEN Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorkalcium zurück.

Man bereitet dieses Salz im Großen für die Bedürfnisse des Handels. Man bedient sich verkitteter feingezugener Retorten, um die Zersetzung vorzunehmen. Die Vorlage ist ein glasiertes Gefäß, das aus zwei Stücken besteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verschlossen ist, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gase mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengesetzten Falle vermehrt man es.

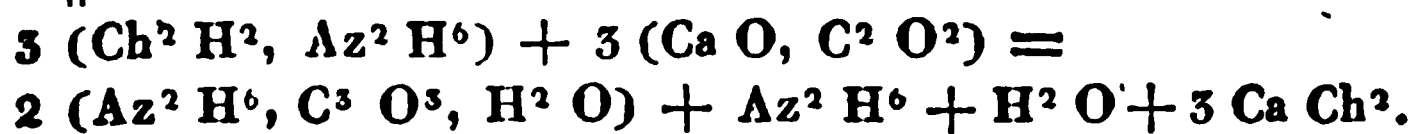
Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorsichtig und langsam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, sich zu verdichten. Außerdem muß man sehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male sublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche sich im unteren

Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüssigkeit geschwängert sind.

Dieses Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Versuche angestellt hat. Wenn man es destillirt, so werden die Kohlensäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgestalt bestehen. Erst nach sehr langer Zeit stellt sich die Verbindung wieder her. Dieser Umstand erklärt die Verluste, von denen eben gesprochen wurde, also die Nothwendigkeit, worin man sich befindet, die erste Destillation langsam vor sich gehn zu lassen.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak, welches sich unter den oben beschriebenen Umständen bildet, geht aus sehr verwickelten Reactionsverhältnissen hervor. Es bildet sich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Wasser, anderthalbkohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz selbst Wasser enthält, so theilt sich das erzeugte Wasser in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberschuß von Ammoniak aufzulösen, der andere aber sich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel versinnlicht diese Reactionsverhältnisse:



Das frisch bereitete anderthalbkohlensaure Ammoniak enthält also

4 Vol. Ammoniak	. .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlensäure	. .	414,8	55,9
2 Vol. Wasserdampf	. .	112,5	15,2
		<hr/>	
		741,8	100,0

Läßt man es an der Luft liegen, so verliert dieses Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Wasserdampf an und wird so zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man stößt also im Handel nothwendigerweise auf Carbonat in verschiedenem Zustande, je nachdem es neu oder alt ist.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak zeigt die Reactionerscheinungen des Ammoniaks: es färbt den Weilschensyrup bedeutend grün, besitzt einen scharfen und stechenden

dem negativen Element der Wasserstoffsäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zusammensetzung zu bilden; wie man dies z. B. in Bezug auf das salzsaure Ammoniak und den Chlornasserstoffäther anzunehmen vorschlägt.

Nun würde aber, unter dieser Voraussetzung, die Base sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbinden können, ohne vorher das nöthige Wasser gebunden zu haben, um durch den Wasserstoff desselben in Metall und durch seinen Sauerstoff in Metalloxyd, verwandelt zu werden. Aber die wasserfreien, organischen Basen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden wasserfreie Sulfate und verhalten sich in dieser Beziehung genau wie Metalloxyde. Man ist also genöthigt, zuzugeben, daß sie sich unmittelbar mit diesen Säuren verbinden, und daß sie an und für sich die Rolle von Basen spielen, ohne daß es bei der gegenseitigen Einwirkung der Dazwischenkunft des Wassers irgend bedürfte.

Dennoch beweist die Gesamtheit der Thatfachen, daß diese Basen sich gegen die Sauerstoffsäuren wie Sauerstoffbasen und gegen die Wasserstoffsäuren wie Wasserstoffbasen verhalten.

Wir haben oben nur von wasserfreien Basen gesprochen. Die mit Hydratwasser verbundenen verlieren ihr Wasser, indem sie mit den Wasserstoffsäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerstoffsäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chim. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaselbst XVII, 439. — Seiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Warr, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann., XXI, 24. u. 93.

3324. Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der Rinden haben seit langer Zeit die Chemiker aufgeführt, die Analyse dieser schätzbaren Rinde zu unternehmen. Jeder schmeichelte sich, die wirksamen Principien, deren Existenz man darin vermuthete, für sich darzustellen. Aber ungeachtet der Bemühungen von Fourcroy, von Bauguelin und von mehreren anderen ausgezeichneten Chemikern, welche diese Untersuchungen zum Gegenstande bedeutender Arbeiten machten, wurde die Beschaffenheit dieser Principien nicht erkannt, als bis zu der Zeit, wo die Existenz der vegetabilischen Alkalien selbst außer Zweifel gesetzt worden war.

Wirklich war der Doctor Gombès in Lissabon dahingelangt, den wirksamen Stoff der grauen Chinarinde für sich darzustellen, doch ohne seine Beschaffenheit zu erkennen. Er erhielt ihn, indem er das weingeistige Extract dieser Rinde in destillirtes Wasser einrührte, die Auflösung abdampfte und das neue Extract mit einer Auflösung von Kali behandelte. Nachdem er die Mischung filtrirte, erhielt er auf dem Filtrum das wirksame Princip, welches er mit dem Namen Cinchon bezeichnete. Er reinigte es, indem er es in Alkohol aufstellte; die Abdampfung der Flüssigkeit lieferte das Cinchonin Krystallen.

Pelletier und Caventou nahmen im Jahr 1820 die Arbeit von Gombès wieder auf und entdeckten an dem Stoffe, welchen er erhalten hatte, die Eigenschaften eines vegetabilischen Alkali; sie veränderten den Namen Cinchonin in Cinchonine, um die für die zu dieser Zeit bekannten organischen Basen (im Französischen) angenommene Endigung zu behalten. Sie erkannten zu gleicher Zeit, daß die verschiedenen Chinasorten nicht alle dasselbe Princip enthalten. Die gelbe China lieferte ihnen das Chinin, das die Therasie sich sogleich aneignete und woran sie ein so treffliches Mittel erlangte. Sie lehrten die Eigenschaften und die zahlreichen Verbindungen dieser beiden organischen Basen genau kennen. Die Entdeckung des Chinins macht Epoche in der Wissenschaft, wegen der unbestreitbaren Wichtigkeit der Dienste, welche es der Heilkunst täglich leistet.

Man findet im Handel drei Hauptsorten von Chinarinden, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch die Beschaffenheit oder die quantitativen Verhältnisse der in ihnen vorkommenden wirksamen Principien sehr von einander unterscheiden.

Die graue Chinarinde, die für den medizinischen Gebrauch wenig Interesse hat, verdankt ihre Wirksamkeit der Gegenwart des Cinchonins, das sich in großer Menge darin findet. Auch wendet man sie immer an, wenn es sich darum handelt, dieses Alkali zu bereiten.

Die gelbe Chinarinde, in welcher Pelletier und Caventou das Chinin entdeckt haben, wird ausschließlich zur Bereitung dieser Base angewandt.

Die rothe Chinarinde, in welcher Cinchonin und Chinin in ungefähr gleichen Verhältnissen vorkommen, ist sehr geschätzt und steht höher im Preise als die vorigen, weshalb es nicht angeht, sie zur Extraction anzuwenden.

Endlich hat in den neuesten Zeiten Pelletier eine neue Base kennen gelehrt, das Aricin, welches er aus einer für China verkauften Rinde gewonnen hat, die wahrscheinlich von einem Baume derselben Familie kommt.

Das Cinchonin, das Chinin und das Aricin sind einander sehr ähnlich. Ihre Zusammensetzung, ihre Eigenschaften und ihr Vorkommen fordern gleichmäßig dazu auf, sie in eine kleine Familie zu vereinigen, wie hier geschieht.

Cinchonin.

3325. Pelletier und Caventou wendeten folgende Methode an, um sich das reine Cinchonin zu verschaffen. Man behandelt in der Wärme 2 Kilogr. gröblich gepulverter, grauer Chinarinde mit 6 Kilogr. Alkohol. Man wiederholt diese Behandlung viermal, gießt die weingeistigen Tincturen zusammen und destillirt sie, um allen Alkohol zu entfernen, nachdem man vorher zwei Litres Wasser hinzugefügt hat. Man filtrirt den trüben Rückstand, der auf dem Filter eine röthliche Substanz von harzigem Ansehen zurückläßt, welche man mit Wasser, das man durch Kali leicht

alkalisch gemacht hat, auswäscht, bis die Flüssigkeiten farblos bleiben. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Materie ist, nach hinreichendem Auswaschen mit destillirtem Wasser, grünlichweiß, sehr schmelzbar, löslich in Alkohol und krystallisationsfähig. Es ist das Cinchonin, welches jedoch noch eine gewisse Menge schmieriger Materie enthält.

Um es zu reinigen, löst man es in sehr verdünnter Salzsäure auf; man erhält eine goldgelbe Flüssigkeit, die man unter Einwirkung einer gelinden Wärme mit Magnesia behandelt. Die schwache Säure löst das Cinchonin und wenig von der schmierigen Materie auf; die im Ueberschuß angewendete Magnesia zersetzt das Hydrochlorat des Cinchonins und bildet einen Niederschlag, welcher das Cinchonin, gemengt mit dem Ueberschuß von Magnesia, enthält. Das Gemenge nach seinem gänzlichen Erkalten auf ein Filtrum gebracht, wird mit Wasser ausgewaschen, welches anfangs gelb gefärbt wird; man hört auf, wenn das Wasser farblos bleibt. Der im Wasserbade ausgetrocknete Niederschlag wird zu dreien Malen mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Cinchonin auflöst. Die Auflösungen geben durch Abdampfung nadelförmige, schmutzigweiße Krystalle. Man löst sie wieder in Alkohol auf, bringt die Auflösung von neuem zum Krystallisiren und erhält alsdann eine krystallinische, sehr weiße und glänzende Materie.

Man kann auch sehr weiße Krystalle erhalten, indem man die ersten Produkte kalt mit Schwefeläther wäscht. Diese Krystalle sind sehr reines Cinchonin.

Da von dem Cinchonin keine Anwendung gemacht wird, so geschieht es selten, daß man in den Fall kommt, es für sich darzustellen. Man benutzt die Mutterlaugen, welche bei der Extraction des schwefelsauren Chinins erhalten werden und viel Cinchoninsulfat enthalten, um daraus diese letztere Base zu gewinnen. Wenn man graue Chinarinde zu behandeln hätte, um daraus das Cinchonin zu gewinnen, so würde es besser seyn, eine Methode anzuwenden, ähnlich jener, durch welche man das Chinin aus der gelben Chinarinde bereitet, als sich des ursprünglichen Verfahrens von Pelletier und Caventou zu bedienen.

3326. Das durch langsame Abdampfung aus seiner weingeistigen Lösung erhaltene Cinchonin erscheint in dünnen prismatischen Nadeln; bei rascher Abdampfung setzt es sich in weißen, dem Lichte durchgänglichen, krystallinischen Platten ab.

Es ist sehr wenig löslich in Wasser; es verlangt sein zweitausendfünfhundertfaches Gewicht siedenden Wassers, um sich aufzulösen; beim Erkalten wird die Flüssigkeit durchaus opalescirend, was beweist, daß das Cinchonin in der Kälte noch weniger löslich ist.

Das Cinchonin hat einen eigenthümlich bitteren Geschmack; aber dieser Geschmack braucht lang, um sich zu entwickeln, und ist wenig intensiv, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz. Wird es durch Verbindung mit Säuren löslich gemacht, so wird sein Geschmack sehr bitter, zusammenziehend und nachhaltig, ganz ähnlich jenem eines concentrirten Chinadecoctes, außer daß er weniger adstringirend ist. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Cinchonin nicht. Die Wärme übt einen merkwürdigen Einfluß auf dasselbe aus. In einer etwas weiten Röhre gelinde erhitzt, geräth gehörs trocknes Cinchonin nicht ins Schmelzen, sondern liefert ein krystallinisches Sublimat. Man hat geglaubt, während das Cinchonin selbst sich verflüchtigt; aber man hat dies ohne Beweis angenommen; es wurde gut seyn, dieses Sublimat zu untersuchen.

Das Cinchonin ist sehr löslich in Alkohol, besonders unter Beihülfe der Wärme; eine weingeistige Lösung, bei der Siedhize gesättigt, krystallisirt beim Erkalten; diese Lösungen sind sehr bitter.

Es löst sich in Aether auf; doch ist es darin viel weniger löslich als in Alkohol, besonders in der Kälte; es löst sich auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in den fixen und besser in den flüchtigen Oelen, wenigstens im Terpentinel. Letzteres, bei einem höheren Warmegrade damit gesättigt, laßt es größtentheils, in krystallinischer Gestalt, bei dem Erkalten wieder fallen; aus seinen Auflösungen in den fixen Oelen scheidet es sich nicht aus.

Es vereinigt sich nicht mit den verbrennlichen Stoffen, noch mit denjenigen unter deren Sauerstoffverbindungen, welche nicht sauer sind. Wenn man das Einchonin mit Jod unter dem Einflusse des Wassers behandelt, so verschwindet das Jod, die Base löst sich auf und die Flüssigkeit bleibt in der Wärme durchsichtig, aber beim Erkalten fällt ein weißes Pulver nieder.

Das Einchonin enthält:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	78,67
22 At. Wasserstoff . .	137,27	7,06
2 At. Stickstoff . .	177,03	9,11
1 At. Sauerstoff . .	100,00	5,16
	<hr/>	
	1942,05	100,00

3327. Basisch schwefelsaures Einchonin. Das Einchonin verbindet sich, wie Baup gezeigt hat, in zwei Verhältnissen mit der Schwefelsäure. Das basisch-schwefelsaure Salz krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 83° und 97°. Diese gewöhnlich sehr kurzen Krystalle sind am Ende abgestumpft oder schief abgeschnitten. Dieses Salz ist in ungefähr 6 Theilen Alkohol von 0,85 Dichte und in 11 Theilen absolutem Alkohol bei 13° löslich. Es löst sich in ungefähr 54 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es besteht aus

2 At. Einchonin . .	3284,10	84,3
1 At. Schwefelsäure . .	501,16	10,8
4 At. Wasser . . .	225,00	4,9
	<hr/>	
	4610,26	100,0

In einem Trockenofen bis zu 120° erhitzt, verliert dieses Salz all sein Krystallwasser und verbleibt gänzlich trocken.

Neutrales schwefelsaures Einchonin. Indem man dem basisch-schwefelsauren Einchonin Schwefelsäure zufügt und die Auflösung abdampft, bis zur Bildung eines Häutchens, erhält man nach Verlauf von einiger Zeit das neutrale Salz in Krystallen.

Das neutrale schwefelsaure Einchonin ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; aber bei etwas erhöhter Temperatur oder wenn die Luft sehr trocken ist, wird es etwas dunkel. Es verwittert schnell.



Kapitel XIX.

Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabilische Alkalien, organische Alkalien, Alkaloide, versteht man eine Klasse von zusammengesetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die ersten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erst von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Existenz des Morphinum, eines der bedeutendsten unter ihnen, durch Sertürner außer Zweifel gesetzt wurde. Seine erste, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre später herausgab, die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen neuen Stoff lenkte. Kaum war dessen Existenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Basen kennen lehrten, unter welchen sich das Chinin befindet, das die Therapie mit so viel Vortheil sich angeeignet hat.

Die organischen Basen zeigen sämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thierischen Organismus, die sie zu furchtbaren Giften oder heroischen Arzneimitteln macht. Sobald diese Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, suchte man ähnliche Basen in allen durch ihre physiologische Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und fast immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es ist also anzunehmen, daß die Anzahl dieser Stoffe einst nicht weniger beträchtlich seyn wird, als jene der organischen Säuren.

Die organischen Basen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechselung derselben mit den basischen Kohlenwasserstoffen, von denen wir im Vorhergehenden gesprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben

Lösung hinreichend concentrirt ist, so scheidet sich, sowohl in der Hitze als in der Kälte, ein Theil des salpetersauren Salzes in Kügelchen von ölichem Ansehen aus. Wenn man diese Kügelchen mit Wasser übergießt, so verwandeln sie sich nach Verlauf von einigen Tagen in eine Gruppe sehr regelmäßiger Krystalle. Dieser Charakter unterscheidet das Cinchonin und das Chinin, welches ihn ebenfalls besitzt, von den übrigen organischen Alkalien.

Chlorsaures Cinchonin. Es wird erhalten, indem man das Cinchonin in Chlorsäure auflöst. Es krystallisirt in schönen, ansehnlichen, vollkommen weißen Büscheln. Es schmilzt anfangs bei Einwirkung der Hitze; aber indem es noch mehr erwärmt wird, zersetzt es sich explodirend. Es ist weniger schmelzbar und zersetzt sich schneller, als das chlorsaure Chinin. Nach Serullas enthält dieses Salz $\text{Ch}^2 \text{O}^5 + 2 \text{Cinch.}$

Jodsaures Cinchonin. Wird aus gelöster Jodsäure und Cinchonin bereitet. Man erhält durch Abdampfung sehr eine prismatische Krystalle, die sich büschelförmig gruppiren, ähnlich dem Amianth. Serullas hat darin $\text{I}^2 \text{O}^5 + 2 \text{Cinch.}$ gefunden.

Phosphorsaures Cinchonin. Das phosphorsaure Cinchonin ist sehr löslich, giebt nur Rudimente von Krystallen oder erscheint in Gestalt durchscheinender Platten.

Arseniksaures Cinchonin. Die Arseniksäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, sehr lösliches, schwer krystallisirendes Salz.

Essigsaures Cinchonin. Die Essigsäure löst das Cinchonin auf; die Flüssigkeit ist immer sauer, welchen Ueberschuß von Cinchonin man auch angewendet haben möge. Dieses essigsaure Salz läßt, wenn es mit Hülfe der Wärme abgedampft wird, beim Erkalten kleine Körner oder durchsichtige Splitter fallen. Diese kleinen Krystalle sind, abgewaschen, nicht sehr sauer und wenig löslich. Wenn man es dagegen langsam bis zur Trockne abdampft, so giebt es eine gummichte Masse, welche das kalte Wasser in saures Acetat, das sich auflöst, und in basisches Acetat, das auf dem Grunde der

708 Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

Die am genauesten bekannten unter diesen Basen sind wenig löslich in Wasser. Aber dieser Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man sieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigsten löslichen sich den Beobachtern zuerst darbieten mußten. Man kennt bereits solche, die sich leicht in Wasser auflösen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löst sie in der Wärme sehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Gestalt von mehr oder weniger bestimmbarern Krystallen zurück.

Da diese Basen löslich sind, so müssen sie den unlöslichen Metalloryden voransehen, was ihre Tendenz, sich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Basen der ersten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magnesia stehen sie nach. Diese letztern Stoffe werden also angewendet, um die Salze, welche die organischen Basen bilden, zu zersetzen und diese für sich darzustellen.

Alle ihre Salze sind durch die Volta'sche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erscheint die Säure am positiven Pole und die Base am negativen.

Die Sulfate, Nitrate, Hydrochlorate, Acetate sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Die Tartrate, Oxalate und Gallate sind häufig unlöslich, aber sie lösen sich fast immer auf, wenn ein Ueberschuß von Säure dies begünstigt.

Die Jodsäure bildet fast mit allen diesen Alkalien (besonders in Alkohol) lösliche basische Salze und unlösliche Neutralsalze. Serullas bezeichnet diese Säure als ein gutes Mittel, die leichtesten Spuren dieser Basen aus einer weingeistigen Auflösung niederzuschlagen, selbst wenn sie als Salze darin enthalten sind. Eine weingeistige Lösung von Jodsäure schlägt gleichfalls die im Wasser aufgelösten Salze nieder. Das Morphinum verhält sich auf eine eigenthümliche Weise; es zersetzt die Jodsäure und macht das Jod frei.

Der Gerbstoff bildet mit diesen Basen Zusammensetzungen, die häufig unlöslich sind. Fast alle ihre Salze werden durch Gallapfelntur gefällt; aber der Niederschlag

Bereitung des im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins zu bedienen. Man löst es in Wasser auf und fällt es Chinin durch eine verdünnte Auflösung eines Alkali. Man gebraucht hiezu vorzugsweise das Ammoniak; das Chinin schlägt sich in weißen Flocken nieder, die sich gewöhnlich während ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin krystallisirt nur mit Schwierigkeit. Lange Zeit hindurch glaubte man, man könne es in dieser Gestalt erhalten. Pelletier hat zuerst gezeigt, daß, wenn man es in Alkohol bei 40 Grad auflöst und die Auflösung an einem kalten und trocknen Orte stehen läßt, man, mittelst freiwilliger Verdunstung, seidenähnliche Büschel von nicht jeder bestimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittelst des Alkohols krystallisirt, wenn man in diesem Behälter in der Wärme den weißen Niederschlag auflöst, welchen man durch Fällung des schwefelsauren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der feinen Auflösung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erhitzen der Flüssigkeit erhält man das Chinin in sehr feinen, glänzenden, seidenartigen Nadeln, gänzlich frei von Ammoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folgendes Verfahren angegeben. Man nimmt ein krystallisirtes und sehr reines Chininsalz, löst es in einer großen Menge Wasser auf und fällt das Chinin mittelst Ammoniak. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, löst man ihn in schwachem Alkohol auf und fügt Wasser zu der Auflösung, bis sie trübe wird. Man läßt sie an der freien Luft stehen und nach wenigen Tagen verwandeln sich die in Form eines flüssigen Harzes niedergeschlagenen Theile in strahlige Krystalle. Die Wände des Gefäßes bedecken sich noch mit ähnlichen Krystallen, welche die Form langer, sechsseitiger Prismen annehmen, welche verwittern.

3329. Das krystallisirte Chinin ist ein Hydrat. Wenn man diese Krystalle der Einwirkung der Hitze unterwirft, zerfallen sie sich anfangs; sodann verwandeln sie sich in ein feines Pulver. Sie verändern ihren Zustand nicht bis über 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur sie schmelzen.
umas Handbuch V.

zen, indem sie Wasser verlieren. Das schnell abgekühlte Chinin wird nachgehends gelb, durchscheinend und zerreiblich, wie Kolophonium. Wenn es sehr rein ist und man es nach dem Schmelzen langsam in den festen Zustand übergeben läßt, so nimmt es ein gewässertes Ansehen und einen faserigen Bruch an und wird dunkel. In allen Fällen ist es, einmal geschmolzen, wasserfrei. Durch Reibung wird es stat elektrisch und nimmt Harzelektricität an.

Das niedergeschlagene und das krystallisirte Chinin befinden sich also, eines wie das andere, im Hydratzustande. Das wasserfreie Chinin, in Berührung mit Wasser, schwillt nach Verlauf von einiger Zeit auf, spaltet sich und geht in den Zustand des Hydrats zurück.

Das Chinin besitzt einen sehr bitteren Geschmack, welcher ganz an die Bitterkeit der Chinarinde selbst erinnert. Es ist viel bitterer als das Cinchonin. Es stellt die blaue Farbe des durch eine Säure gerötheten Lackmuspapieres wieder her und bildet mit den Säuren völlig bestimmte Salze, welche alle ein eigenthümliches, perlmutterartiges Ansehen haben. Es ist etwas löslich in Wasser, denn ein Theil Chinin löst sich in 200 Theilen siedenden Wassers auf. Der Alkohol löst es in großer Menge auf und läßt es gewöhnlich in Gestalt einer weichen, klebrigen Materie zurück, welche an der Luft hart wird und ein harzigtes Ansehen annimmt. Es löst sich in größerer Menge im Aether auf, als das Cinchonin.

Das wasserfreie Chinin ist von Pelletier und mit analysirt worden. Liebig hat seitdem diese Analyse berichtigt und gefunden, daß dieser Stoff folgende Zusammensetzung hat:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	74,39
24 At. Wasserstoff . .	149,75	7,25
2 At. Stickstoff . . .	177,03	8,62
2 At. Sauerstoff . . .	200,00	9,74
	<hr/>	
	2055,53	100,00

Bei der Bearbeitung der Chinarinden zur Gewinnung dieser Base erhält man gewöhnlich, welche Extractionsmethode man auch anwenden möge, ein Gemenge von Chinin und Cinchonin, entweder für sich oder im Salzzustande. Un

Untersuchung der Salze, unabhängig von der Elementaranalyse, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß diese Basen Ammoniak enthielten und diesem ihren alkalischen Charakter verdankten. Aber diese Meinung kann nicht gegründet seyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweise mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von seiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben. — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorlesungen die organischen Alkalien mit dem Harnstoff verglichen, und ich sehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wie jene, so bildet der Harnstoff bestimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zusammensetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde also geneigt seyn, die organischen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und saure Amide; nichts steht der Existenz basischer Amide entgegen. Wie es sich auch hiemit verhalte, so ist offenbar, daß man die eigentliche Beschaffenheit der vegetabilischen Alkalien nicht kennt und daß man sogar bis jetzt sich keine Mühe gegeben hat, dieselbe zu erforschen. Die Chemiker, welche sie untersucht haben, sind im Allgemeinen von den Gesichtspunkten der alten Schule der organischen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiste der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinsichtlich der Ammoniaksalze und der Aetherarten vorschlägt, findet hier einen wichtigen Anstoß, denn man kann sie nicht auf diese Basen anwenden, da nichts berechtigt, diese als Oxyde eines zusammengefügten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden sie sich rein und einfach mit den Wasserstoffsäuren, ohne einen Verlust zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde also annehmen müssen, wenn man kein salzsaures Salz zulassen will, daß der Wasserstoff der Wasserstoffsäure sich mit der Base vereinigt, um sie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieses seinerseits sich mit

dem negativen Element der Wasserstoffsäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zusammensetzung zu haben; wie man dies z. B. in Bezug auf das salzsaure Ammoniak und den Chlornasserstoffäther anzunehmen vorschlägt.

Nun würde aber, unter dieser Voraussetzung, die Base sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbinden können, ehe vorher das nöthige Wasser gebunden zu haben, um durch den Wasserstoff desselben in Metall und durch seinen Sauerstoff in Metalloxyd, verwandelt zu werden. Aber die wasserfreien, organischen Basen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden wasserfreie Sulfate und verhalten sich in dieser Beziehung genau wie Metalloxyde. Man ist also genöthigt, zuzugeben, daß sie sich unmittelbar mit diesen Säuren verbinden, und daß sie an und für sich die Rolle von Basen spielen, ohne daß es bei der gegenseitigen Einwirkung der Dazwischenkunft des Wassers irgend bedürfte.

Dennoch beweist die Gesammtheit der Thatfachen, daß diese Basen sich gegen die Sauerstoffsäuren wie Sauerstoffbasen und gegen die Wasserstoffsäuren wie Wasserstoffbasen verhalten.

Wir haben oben nur von wasserfreien Basen gesprochen. Die mit Hydratwasser verbundenen verlieren ihr Wasser, indem sie mit den Wasserstoffsäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerstoffsäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chim. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaselbst XVII, 439. — Seiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Baup, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann. XXI, 24. u. 93.

Der Absatz alkalisch geworden ist, verliert er seine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Absatz gehörig zu Stande gekommen ist, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüssigkeiten, sowohl von der Leinwand als von der Presse, werden in ein Gefäß gesammelt; sie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodensatz.

Man erhält also, mittels der Presse, den kalkhaltigen Niederschlag in Form eines Kuchens, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuscheiden. Einige lassen diesen kalkhaltigen Niederschlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in diesem letztern Falle ist man genöthigt, stärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zusammenhang hat, so durchbringt sie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieses Digeriren, welches in verschlossenen Gefäßen im Wasserbad geschieht, so oft, als der Alkohol sich noch merklich färbt und einen bittern Geschmack annimmt. Aber die letzten Flüssigkeiten werden bei Seite gestellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erschöpfte Niederschläge zu behandeln.

Die mit Chinin geschwängerten, weingeistigen Flüssigkeiten werden nun der Destillation unterworfen und man destillirt ungefähr drei Biertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückstande fügt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu bestimmende, angemessene Quantität der sauren Flüssigkeit ab, läßt sie erkalten und findet sie am andern Tage in eine Masse von Sulfat in nadelförmigen Krystallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand gesammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verstärktem Drucke ausgepreßt.

Ueberschusse, die das Chinin fällte. Man wusch diese mit dem Ueberschusse von Magnesia gemengte Base mit reinem Wasser aus. Endlich löste man das Chinin in Alkohol auf und erhielt es nach der Verdampfung des Alkohols im Zustande sehr großer Reinheit. Hierauf behandelte man es mit schwacher Schwefelsäure, um es in Sulfat zu verwandeln.

Dieses langwierige und kostspielige Verfahren war als analytischer Proceß angegeben worden. Wie jedoch das Chinin als Arzneimittel angenommen wurde, war es nöthig, vortheilhaftere Wege aufzusuchen. Henri D. J. lehrte ein kurzes und öconomisches Verfahren kennen, welches hauptsächlich darin besteht, daß die Chinarinde mit angesäuertem siedendem Wasser, welches das Chinin herauszieht, behandelt und statt der Magnesia Kalk angewendet wird, um das gebildete Chininsalz zu zersetzen. Dieses Verfahren ist, mit einigen dabei angebrachten Abänderungen, wirklich dasjenige, welches zur Bereitung des schwefelhaften Chinins in Großen angewendet wird. Folgendes ist ungefähr der Gang des Processes.

Man pulvert die gelbe Chinarinde und bringt sie mit 8 bis 10 Theilen Wasser, dem man 12 Procente concentrirte Schwefelsäure oder besser 25 Procente Salzsäure beimischt, zum Sieden. Man unterhält das Sieden wenigstens eine Stunde lang. Diesen Absud seigt man darauf durch Leinwand und unterwirft den Rückstand einem zweiten und selbst einem dritten Aufkochen, indem man dieselben Quantitäten Wasser und um die Hälfte weniger Säure anwendet. Dieses Abkochen setzt man so lange fort, bis der Saß keinen Geschmack mehr hat.

Wenn die Absüße kalt sind, fügt man Kalkmilch in kleinen Portionen hinzu, indem man das Ganze ohne Unterlaß sorgfältig umrührt, um die Wirkung dieser Base auf die saure Flüssigkeit zu begünstigen. Man untersucht von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mit Hülfe von Reactionspapieren. Man muß einen Ueberschuß von Kalk beifügen, damit er mit der färbenden Materie einen unlöslichen Lack bilde. Ohne diese Vorsicht würde man die Behandlung erschweren und die Produkte würden von schlechter Qualität seyn. Sobald

der Absatz alkalisch geworden ist, verliert er seine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Absatz gehörig zu Stande gekommen ist, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüssigkeiten, sowohl von der Leinwand als von der Presse, werden in ein Gefäß gesammelt; sie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodensatz.

Man erhält also, mittels der Presse, den kalkhaltigen Niederschlag in Form eines Kuchen, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuscheiden. Einige lassen diesen kalkhaltigen Niederschlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in diesem letztern Falle ist man genöthigt, stärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zusammenhang hat, so durchbringt sie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieses Digeriren, welches in verschlossenen Gefäßen im Wasserbad geschieht, so oft, als der Alkohol sich noch merklich färbt und einen bitteren Geschmack annimmt. Aber die letzten Flüssigkeiten werden bei Seite gestellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erschöpfte Niederschläge zu behandeln.

Die mit Chinin geschwängerten, weingeistigen Flüssigkeiten werden nun der Destillation unterworfen und man destillirt ungefähr drei Biertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückstande fügt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu bestimmende, angemessene Quantität der sauren Flüssigkeit ab, läßt sie erkalten und findet sie am andern Tage in eine Masse von Sulfat in nadelförmigen Krystallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand gesammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verstärktem Drucke ausgepreßt.

Man sammelt die Mutterlaugen, um sie nacheinander durch Abdampfen und Krystallisiren besonders zu behandeln. Es ist jedoch vorzuziehen, sie mit Wasser zu verdünnen, das Chinin daraus durch Kalk zu fällen und diesen Niederschlag mit Alkohol und Schwefelsäure wieder vorzunehmen, wie bei der ersten Operation.

Da das Sulfat, wie es roh aus der Presse hervorgeht, nicht sehr weiß ist, so löst man es in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers auf und läßt es dann einige Augenblicke mit Thierkohle kochen, um es zu entfärben. Man filtrirt die Lösung in der Wärme und rasch, und sammelt die klare Flüssigkeit in Schüsseln, wo man ihr oft etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Krystallisation zu erleichtern, welche gewöhnlich am andern Tage vor sich geht. Nach dieser Zeit läßt man das Sulfat abtropfen, sammelt es sodann auf Hürden und trocknet es.

Diese Abtrocknung erfordert viel Sorgfalt; denn sowie sie ein wenig zu lang fortgesetzt wird, verwittert das Salz und die Krystalle zerfallen zu Mehl.

Bei diesem Verfahren liefert gewöhnlich ein Pfund gute Chinarinde drei Drachmen fünfzig bis sechzig Gran schwefelsaures Chinin. Man kann noch einige Gran darüber gewinnen, aber man muß dann Alkohol von 40° bei der Behandlung gebrauchen, was den Vortheil wieder aufhebt.

Diese Fabrikation erfordert eine große Menge Alkohol, was sie der immer unangenehmen Beaufsichtigung von Seiten der Agenten des Fiscus anheim giebt. Außerdem ist der Preis des bei den Operationen verloren gehenden Alkohols beträchtlich genug, so daß man Mittel gesucht hat, die Anwendung dieses Behelfs zu umgehen. Nichts ist, in dieser Hinsicht, vorzüglicher, als das Verfahren, auf welches Pelletier, als Erfinder, ein Patent genommen hat. Wenn man sich trockne Kuchen vom Chinarinde und Kalk auf die gewöhnliche Weise verschafft hat, behandelt man sie mit Terpentinspiritus, welcher das Chinin auflöst. Diese Auflösung wird mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, umgerührt und läßt so das Chinin fallen, welches sich in Sulfat verwandelt. Nach ruhigem Stehen schwimmt das

öl obenauf und kann aufs neue angewendet werden, während das Sulfat, wie gewöhnlich, abgedampft wird. Es scheint, daß man bei diesem Verfahren ein Zwanzigstel Chinin weniger erhält, als bei dem vorigen, was ein Hinderniß ist, sich dessen zu bedienen. Jedoch kann man hoffen, daß man bei einigen Abänderungen noch dahin gelangen wird, den ganzen Inhalt an Chinin auszugiehen. Jedenfalls würde, wenn man das Chinin in Amerika bereiten wollte, dieses Verfahren wegen seiner Einfachheit den Vorzug vor allen andern verdienen.

5331. Ich muß noch zwei andere Verfahrensweisen erwähnen, welche wesentlich von den bisher beschriebenen abweichen.

Badollier läßt einen Theil gelbe Chinarinde in acht Theilen Wasser kochen, welches mittels Nephelis alkalisch gemacht worden. Die siedende Flüssigkeit muß einen stark laugenhaften Geschmack haben. Nach einem viertelstündigen Aufkochen entfernt man das Feuer und läßt sie erkalten. Man seigt das Gemisch unter Auspressen durch dichte Leinwand. Den Saß wäscht man mehrere Male aus und bringt ihn unter die Presse. Wenn die China ausgelaugt ist, so erwärmt man sie gelind mit Wasser und fügt nach und nach Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit sauer ist. Sobald sie auf dem Punkt ist, zu kochen, filtrirt man sie und fügt schwefelsaure Magnesia, sodann Nepheli hinzu. Man sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Schwefelsäure.

Stoltze läßt einen Theil gepulverte Chinarinde mit dem sechsfachen Gewichte Wasser kochen, wozu man Kalk fügt. Man drückt aus und läßt die ausgepreßte Masse mit einer Quantität Salzsäure digeriren, deren Gewicht dem sechzehnten Theile des Gewichtes der Rinde gleich ist. Man filtrirt die Auflösung, concentrirt sie und fällt sie durch Nepheli. Man erhält auf diese Weise ein Gemeng von Kalk und von Chinin, welches man mittels Alkohol trennt, oder auch unmittelbar durch verdünnte Schwefelsäure,

Diese Verfahrensarten haben zum Zwecke, die vegetabilischen Alkalien in der Rinde selbst zurückzubehalten, wäh-

rend man mittels des alkalischen Wassers die Säuren, die färbenden und extractiven Materien, das Gummi u. s. w. auflöst. Sie werden jetzt wenig oder gar nicht angewendet, denn sie sind weit entfernt, den Werth des Processes zu haben, welchen ich vorstehend beschrieben habe.

Man kann übrigens durch diese verschiedenen Prozesse nach Willkür das neutrale oder das basische Sulfat erhalten, je nach der angewendeten Quantität Säure. Bei der Bereitung im Großen erhält man oft Gemenge von beiden. Gewöhnlich aber bereitet man das basische Sulfat, welches zuerst bekannt geworden ist und für den medicinischen Gebrauch verschiedene Vorzüge darbietet. Folgendes sind übrigens die Eigenschaften dieser beiden Stoffe.

3332. Basisch schwefelsaures Chinin. Dieses Salz verwittert schnell an der Luft. Es löst sich in 740 Th. Wasser bei 13° und in ungefähr 30 Theilen bei 100° auf. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es zu seiner Auflösung achtzig Theile Alkohol von 0,85 Dichte. Siedender Alkohol löst weit mehr davon auf. Nach angemessenem Abdampfen krystallisirt dieses Salz in schmalen, langen, leicht biegsamen, perlmutterartig glänzenden Splintern oder Nadeln. Wird es erhitzt, so schmilzt es leicht und ist alsdann geschmolzenem Wachs ähnlich. Bei erhöhter Temperatur nimmt es eine schöne rothe Farbe an und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu lassen. Das krystallisirte basische Sulfat enthält

2 At. Chinin	4111,06	74,6
1 At. Schwefelsäure	501,16	9,1
16 At. Wasser	900,00	16,3
Krystallisirtes basisches Sulfat	5512,22	100,0

Von diesen sechzehn Atomen Wasser gehen zwölf verloren, wenn man das Salz verwittern läßt; es enthält alsdann noch vier Atome Wasser und ist zusammengesetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	84,9
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,3
4 At. Wasser	225,00	4,8
Verwittertes basisches Sulfat	4837,22	100,0

Nach Baur verliert dieses letztere, im Trockenofen ausgetrocknet, den Rest seines Wassers und ist alsdann zusammengesetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	89,1
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,9
Wasserfreies basisches Sulfat	4612,22	1000,0

Liebig hingegen findet das bei 120° getrocknete basische Sulfat von der nämlichen Zusammensetzung, wie das verwitterte Sulfat, und scheint zu glauben, daß das wasserfreie basische Sulfat nicht erhalten werden könne. Es ist dies ein Punkt, welcher demnach neuer Untersuchung bedarf.

Dieses basische Sulfat besitzt eine sehr merkwürdige Eigenschaft, welche Callaud d'Anney zuerst beobachtet hat; es wird leuchtend, wenn man es einer Temperatur von 30 Grad aussetzt. Reibung vermehrt diese Phosphoreszenz bedeutend, und der geriebene Stoff zeigt sich mit Glas-Electricität, dem Electroskop sehr bemerklich, geladen.

Neutrales schwefelsaures Chinin. Dieses Salz unterscheidet sich und trennt sich leicht von dem vorigen durch eine größere Löslichkeit im Wasser. Es entsteht immer, wenn die Krystallisation unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Schwefelsäure vor sich geht. Es röthet das Lakmuspapier, aber sein Geschmack ist nicht sauer.

Dieses Salz ist in 11 Theilen Wasser bei 13° C. und schon in 8 Theilen bei 22° C. löslich. Bei 100 Grad schmilzt es in seinem Krystallwasser. In schwachem Alkohol, wie in absolutem, ist es in der Wärme viel löslicher, als in der Kälte. Die Krystalle, welche sich in dieser leßtern Flüssigkeit bilden, zerfallen zu Pulver, wenn man sie der Luft aussetzt.

Es krystallisirt in rectangulären Prismen, die bald zusammengedrückt sind, bald quadratische Basis haben. Sie sind am Ende abgestumpft oder mit zwei, drei oder vier Flächen zugespitzt. Gewöhnlich krystallisirt dieses Salz in kleinen, nadelförmigen Prismen, und um etwas große Krystalle zu erhalten, muß man es im Trockenofen abdampfen. An der Luft verwittert es. Es enthält:

1 At. Chinin	2055,53	59,4
1 At. Schwefelsäure	501,16	14,3
16 At. Wasser	900,00	26,3
	3456,69	100,0

Der hohe Preis des schwefelsauren Chinins und sein starker Verbrauch haben oft Verfälschungen veranlaßt.

Man hat es mit Zucker, mit nadelförmig krystallisiertem schwefelsauren Kalk, mit Borsäure, mit Margarinsäure u. s. w. gemengt. Das Vorhandenseyn einer mineralischen Materie, wie der Gyps oder die Borsäure, erkennt man leicht, indem man einen Theil des verdächtigen Salzes einäschert. Die mineralische Materie bleibt unverseht zurück.

Die Gegenwart des Zuckers und jene der Margarinsäure erkennt man ebenfalls bei der Einäschierung des Salzes, wegen des charakteristischen Geruches, welchen diese beiden Stoffe beim Verbrennen von sich geben. Die Margarinsäure kann man mittels schwacher Salzsäure trennen, welche sie nicht auflöst. Der Zucker, der viel löslicher ist, als die Sulfate, kann ebenfalls an dieser Eigenschaft erkannt werden; oder noch besser, indem man das Salz in Wasser auflöst, es durch einen Ueberschuß von Baryt zersezt, die Flüssigkeit filtrirt, den freien Baryt durch einen Strom Kohlenäuregas entfernt und die Flüssigkeit abdampft, welche dann nichts, als Zucker, enthält *).

3533. Salzsäures Chinin. Dieses Salz ist löslicher, als das schwefelsaure Chinin und weniger löslich, als das salzsäure Cinchonin. Auch unterscheidet es sich von dem letzteren durch sein perlmutterartiges Ansehen.

Nach Pelletier und Caventou würde es nicht ganz 7 Procent Salzsäure enthalten, während Liebig gefunden hat, daß das einem Strome von trockenem Salzsäuregas ausgesetzte Chinin eine solche Menge davon absorbirt, daß die Verbindung ungefähr 18 Procent davon enthält. Es ist also anzunehmen, daß es zwei Chininhydrochlorate gibt.

* Vorzüglich hat man jetzt die Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit Salicil in besorgen. Dasselbe erkennt man aber leicht durch die intensio rothe Färbung, die beim Darauflösen von etwas concentrirter Essigsäure entsteht, während reines schwefelsaures Chinin davon in der Hitze nur schwach gelblich getrübt wird.

sen Bereitung des im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins zu bedienen. Man löst es in Wasser auf und fällt das Chinin durch eine verdünnte Auflösung eines Alkali. Man gebraucht hiezu vorzugsweise das Ammoniak; das Chinin schlägt sich in weißen Flocken nieder, die sich gewöhnlich während ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin krystallisirt nur mit Schwierigkeit. Lange Zeit hindurch glaubte man, man könne es in dieser Gestalt nicht erhalten. Pelletier hat zuerst gezeigt, daß, wenn man es in Alkohol bei 40 Grad auflöst und die Auflösung an einem kalten und trocknen Orte stehen läßt, man, mittels freiwilliger Verdunstung, seidenähnliche Büschel von nicht näher bestimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittels des Alkohols krystallisirt, indem man in diesem Behikel in der Wärme den weißen Niederschlag auflöst, welchen man durch Fällung des schwefelsauren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der heißen Auflösung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das Chinin in sehr feinen, glänzenden, seidenartigen Nadeln, gänzlich frei von Ammoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folgendes Verfahren angegeben. Man nimmt ein krystallisirtes und sehr reines Chininsalz, löst es in einer großen Menge Wasser auf und fällt das Chinin mittels Ammoniak. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, löst man ihn in schwachem Alkohol auf und fügt Wasser zu der Auflösung, bis sie milchicht wird. Man läßt sie an der freien Luft stehen und in wenigen Tagen verwandeln sich die in Form eines flüssigen Harzes niedergeschlagenen Theile in strahlige Krystalle. Die Wände des Gefäßes bedecken sich noch mit ähnlichen Krystallen, welche die Form langer, sechsseitiger Prismen haben, welche verwittern.

5329. Das krystallisirte Chinin ist ein Hydrat. Wenn man diese Krystalle der Einwirkung der Hitze unterwirft, erweichen sie sich anfangs; sodann verwandeln sie sich in ein weißes Pulver. Sie verändern ihren Zustand nicht bis über 150 bis 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur sie schmel-

blättrigen Nadeln sternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Ansehen gewähren. Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt ist, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Wasser auswäscht; es senkt sich nach dem untern Theile des Gefäßes und schlägt sich in breiten, seidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtreflex, nieder. Es ist viel löslicher in siedendem Wasser. Seine in der Wärme gesättigte Auflösung wird beim Erkalten zu einer festen Masse.

Sauerklee-saures Chinin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist. Dieses Salz löst sich jedoch in ziemlich großer Menge in siedendem Wasser und seine gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Masse. Es ist in einem Ueberschusse von Sauerkleesäure löslich, und bildet dann ein saures Salz, das ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Das neutrale sauerklee-saure Chinin ist sehr löslich in Alkohol, und da es sich darin in der Wärme in größter Menge auflöst, als in der Kälte, so kann man es in sehr weißen Nadeln krystallisirt erhalten. Indem man Sauerkleesäure in eine Auflösung eines Chininsalzes bringt, entsteht ein weißer, aus sauerklee-saurem Chinin bestehender Niederschlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieses Salz durch doppelte Zersetzung, mit etwas concentrirten Flüssigkeiten.

Weinsteinsäures Chinin. Das weinsteinsäure Chinin unterscheidet sich wenig vom Dralat derselben Base; jedoch scheint es etwas löslicher seyn.

Gallussäures Chinin. Die Gallussäure bildet in allen Auflösungen von Chininsalzen Niederschläge, vorausgesetzt jedoch, daß die Auflösungen nicht zu sehr verdünnt seyen. Die alkalischen Gallate sind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallussäure verbindet sich direkt mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte sehr wenig lösliches Salz. Dieses Salz löst sich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüssigkeiten milchicht und es bildet sich ein jederzeit undurchsichtiger Niederschlag. Das

gallussäure Chinin ist löslich in Alkohol und in einem Überschuß von Säure.

Gerb-säures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüsse und Tincturen fällen das Chinin aus seinen Auflösungen. Es scheint, daß sie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbsäure) bewirken, daß sie enthalten; denn das reine Tannin selbst fällt die Chininsalze farblos. Der in Wasser wenig lösliche Niederschlag löst sich in Essigsäure auf.

Uricin.

Syn. Eusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Zeeverlöhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Uricin ist 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Arica kam und betrügllicherweise, in Peru selbst, der nach Europa geschickten Chinarinde beigemengt wird. Die botanische Herkunft dieser Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde sich sehr ähnlich zeigt, ist noch nicht völlig bekannt.

Wenn man diese Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, so erhält man eine weiße krystallisirbare Materie, die durch ihre physikalischen Eigenschaften dem Cinchonin ähnlich ist, aber durch ihr ganzes chemisches Verhalten sich bedeutend davon unterscheidet.

Das Uricin ist ganz unlöslich in Wasser; auch scheint es anfangs ohne Geschmack zu seyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herb-ses Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöst entwickelt es seinen Geschmack und wird sehr bitter. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die seine Zersetzung bedingt, und verflüchtigt sich nicht, wie das Cinchonin.

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Deutschland von Zeeverlöhn, der es Eusconin nannte. D. übers.

blätterigen Nadeln sternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Aussehen gewähren. Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt ist, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Wasser auswäscht; es senkt sich nach dem untern Theile des Gefäßes und schlägt sich in breiten, seidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtreflex, nieder. Es ist viel löslicher in siedendem Wasser. Seine in der Wärme gesättigte Auflösung wird beim Erkalten zu einer festen Masse.

Sauerkleesäures Chinin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist. Dieses Salz löst sich jedoch in ziemlich großer Menge in siedendem Wasser und seine gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Masse. Es ist in einem Ueberschusse von Sauerkleesäure löslich, und bildet dann ein saures Salz, das ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Das neutrale sauerkleesäure Chinin ist sehr löslich in Alkohol, und da es sich darin in der Wärme in größerer Menge auflöst, als in der Kälte, so kann man es in sehr weißen Nadeln krystallisirt erhalten. Indem man Sauerkleesäure in eine Auflösung eines Chininsalzes bringt, entsteht ein weißer, aus sauerkleesäurem Chinin bestehender Niederschlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieses Salz durch doppelte Zersetzung, mit etwas concentrirten Flüssigkeiten.

Weinsteinsaures Chinin. Das weinsteinsaure Chinin unterscheidet sich wenig vom Orulat derselben Base; jedoch scheint es etwas löslicher seyn.

Gallussäures Chinin. Die Gallussäure bildet in allen Auflösungen von Chininsalzen Niederschläge, vorausgesetzt jedoch, daß die Auflösungen nicht zu sehr verdünnt seyen. Die alkalischen Gallate sind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallussäure verbindet sich direct mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte sehr wenig lösliches Salz. Dieses Salz löst sich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüssigkeiten milchicht und es bildet sich ein jederzeit undurchsichtiger Niederschlag. Das



gallussäure Chinin ist löslich in Alkohol und in einem Überschuß von Säure.

Gerb-säures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüsse und Tincturen fällen das Chinin aus seinen Auflösungen. Es scheint, daß sie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbsäure) bewirken, das sie enthalten; denn das reine Tannin selbst fällt die Chininsalze farblos. Der in Wasser wenig lösliche Niederschlag löst sich in Essigsäure auf.

Uricin.

Syn. Cusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Zeverlöhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Uricin ist 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Urica kam und betrügllicherweise, in Peru selbst, der nach Europa geschickten Chinarinde beigemengt wird. Die botanische Herkunft dieser Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde sich sehr ähnlich zeigt, ist noch nicht völlig bekannt.

Wenn man diese Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, so erhält man eine weiße krystallisirbare Materie, die durch ihre physikalischen Eigenschaften dem Cinchonin ähnlich ist, aber durch ihr ganzes chemisches Verhalten sich bedeutend davon unterscheidet.

Das Uricin ist ganz unlöslich in Wasser; auch scheint es anfangs ohne Geschmack zu seyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herbes Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöst entwickelt es seinen Geschmack und wird sehr bitter. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die seine Zersetzung bedingt, und verflüchtigt sich nicht, wie das Cinchonin.

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Deutschland von Zeverlöhn, der es Cusconin nannte. D. Übers.

Das Aricin besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der vegetabilischen Alkalien; es verbindet sich mit den Säuren und färbt sie.

Seine Verbindung mit der Schwefelsäure ist nicht krystallisirbar im Wasser. Wenn man dieses Sulfat in heissem Wasser auflöst, so wird die Solution, wenn sie neutral ist, beim Erkalten zu einer weissen, zitternden Gallerte, wie es mit einer Auflösung von Hausenblase in Mandelmilch der Fall seyn würde. Die gallertähnliche Masse verwandelt sich, an trockner Luft stehen gelassen, in eine hornähnliche Materie, die mit Hülfe des siedenden Wassers wieder den gallertähnlichen Zustand annehmen kann.

Dieses Sulfat, in siedendem Alkohol aufgelöst, krystallisirt dagegen in seidenähnlichen Nadeln, die dem Ansehn nach sehr dem schwefelsauren Chinin gleichen.

Wenn man der gelatinösen Auflösung des Sulfates einige Tropfen Schwefelsäure beifügt, bildet sich ein anderes Sulfat, welches in abgeplatteten Nadeln krystallisirt.

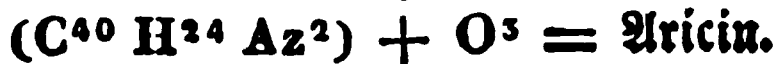
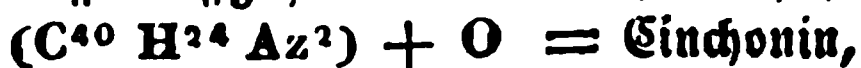
Die Wirkung der Salpetersäure auf das Aricin ist charakteristisch; in der That, wenn man sich zu dessen Auflösung der concentrirten Salpetersäure bedient, so nimmt es augenblicklich eine sehr intensiv grüne Farbe an; wenn die Säure etwas schwächer ist, so ist die grüne Farbe heller, und wenn die Säure sehr verdünnt ist, so löst sie die Materie auf, aber ohne Färbung.

Wenn die Salpetersäure das Aricin grün färbt, so wirkt sie verändernd auf die chemische Constitution desselben ein; wenn die Säure hinreichend verdünnt ist, um eine farblose Auflösung hervorzubringen, so erhält man eine einfache Verbindung der Säure mit dem Alkali, ein Aricinnitrat.

Das Aricin hat, nach Pelletier, folgende Zusammensetzung:

40 At. Kohlenstoff	. 1530,4	70,9
24 At. Wasserstoff	. 150,0	6,9
2 At. Stickstoff	. 177,0	8,3
3 At. Sauerstoff	. 300,0	13,9
	<hr/> 2157,4	<hr/> 100,0

3335. Wenn man diese Zusammensetzung mit jener des Cinchonins und der des Chinins zusammenhält, so wird man überrascht von einem sehr merkwürdigen Verhältnisse, daß unter diesen drei Stoffen statt findet, und man sieht, daß man sie ausdrücken kann als gebildet aus einem gemeinschaftlichen Radical, verbunden mit 1, 2, 3 Atomen Sauerstoff. Man würde in der That, mit einer kleinen Abänderung des Wasserstoffgehaltes des Cinchonins, haben:



Strychnin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X, 142; verglichen mit VIII, 303. — Henry, Journ. de Pharm. VIII, 401. — Coriol, ebendas. XI, 492. — Robiquet, a. a. O. 580. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 176. — Henry d. j., Journ. de Pharm. XVI, 752. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 21 u. 487. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica edit. IV.

3336. Das Strychnin ist 1818 von Pelletier u. Caventou entdeckt worden. Es kommt in mehreren Species des Genus Strychnos vor, und namentlich in der Brechnuß (Strychnos nux vomica), in der St. Ignatiusbohne (Strychnos Ignatia) und im Schlangenholz (Strychnos colubrina). Später fanden sie es auch in einem giftigen Präparat, welches die Wilden zur Vergiftung ihrer Pfeile anwenden und mit dem Namen Upas-Tiente bezeichnen. In diesen verschiedenen Materien trifft man es mit Brucin, einer andern organischen Base, wovon es schwer zu trennen ist, gemengt an.

Man hat mehrere Verfahrensarten zur Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen.

a. Die erste, welche man Pelletier und Caventou verdankt, wurde bei der Behandlung der St. Ignatiusbohne angewendet. Sie besteht darin, daß man diese Substanz raspelt, sie mit Schwefeläther erschöpft, sodann dieselbe sehr oft mit siedendem Alkohol behandelt. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine gelblichbraune, sehr bittere, in Wasser

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Diese behandelt man mit einer Auflösung von Nessler: es entsteht ein Niederschlag, welcher, mit kaltem Wasser ausgewaschen, eine weiße, krystallisirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; diese ist das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholertract, welches man in Wasser auflöst. Man setzt basisch-essigsaures Blei zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt, mit Essigsäure verbunden, aufgelöst zurück. Außerdem enthält die Flüssigkeit eine färbende Materie und gewöhnlich einen Ueberschuß von basisch-essigsaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und läßt die Flüssigkeit mit Magnesia aufsteigen, welche das Strychnin fällt. Dieses wäscht man mit kaltem Wasser und löst es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberschusse von Magnesia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es im Zustande vollkommener Reinheit. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenhölze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Wasser. Diese Absüße verdampft er bis zur Consistenz eines dicken Syrops, dann fügt er portionenweise gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberschuß davon vorhanden sey. Der Kalk bildet mit der Igasursäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu seyn scheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Substanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang stehen. Den Bodensatz wäscht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 38°, welcher das Strychnin und einige färbende Materien auflöst.

Die weingeistige Auflösung destillirt man im Wasserbad; als Rückstand erhält man Strychnin, welches in Gestalt glänzender Krystalle erscheint, und eine kleine Quantität sehr gefärbter Flüssigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man besonders behandelt. Indem man die Krystalle mehrmals in Alkohol auflöst, oder besser, indem man sie mit Salpetersäure verbindet, das Nitrat krystallisiren läßt, es in

Wasser auflöst und endlich durch Ammoniak fällt, erhält man sehr reines Strychnin.

Ein Kilogramm Brechnuß giebt bei diesem Verfahren 5 bis 6 Grammen Strychnin.

d. Nach Coriol muß man die gröblich gepulverte Brechnuß mehrmals mit kaltem Wasser behandeln. Die wässerigen Flüssigkeiten werden mit Vorsicht bis zur Syrupconsistenz abgedampft und mittelst Alkohol behandelt, welcher einen gummichten Niederschlag erzeugt, den man auf einer Leinwand mit Alkohol wäscht, und sodann unter die Presse bringt. Man sammelt sämtliche weingeistige Flüssigkeiten mit Sorgfalt und verdampft sie im Wasserbade bis zur Extractconsistenz. Dieses Extract, fast ganz aus igasursaurem Strychnin bestehend, wird in kaltem Wasser aufgelöst, welches eine gewisse Quantität schmieriger Materie abscheidet. Man fügt neues Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit aufhört, sich zu trüben. Sodann erhöht man die Temperatur der klaren Flüssigkeit etwas, und gießt Kaltmilch dazu, so daß das igasursaurer Strychnin ganz zersetzt wird und noch ein kleiner Überschuß kalziger Materie verbleibt. Der abgetropfte, ausgepreßte und ausgetrocknete Niederschlag wird hierauf mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Strychnin auflöst. Letzteres erhält man endlich durch Abdampfung im Wasserbad.

In diesem Zustande enthält es noch etwas färbende Materie und Brucin. Um es rein zu erhalten, läßt man es einige Zeit hindurch mit schwachem Alkohol maceriren, welcher das Brucin und die färbende Materie auszieht; endlich löst man es, um es krystallisirt zu erhalten, neuerdings in siedendem Alkohol auf und überläßt die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten.

e. Dieses Verfahren hat das Unbequeme, daß es sehr langwierig ist; Henry d. j. gibt folgende Methode an, als die beste unter allen, die man vorgeschlagen hat.

Man trocknet die, nach vorausgegangenem Erweichen durch Wasserdampf, zu sehr feinem Pulver gestoßene oder gemahlene Brechnuß, behandelt sie dann in der Wärme des Wasserbades mit Alkohol von 32°, der mittelst Schwefelsäure

angesäuert ist. Auf ein Kilogr. Brechnuß rechnet man 40 bis 50 Grammen Säure und 4 bis 5 Litres Alkohol.

Man nimmt die Behandlung mit Alkohol zweimal vor und die hiedurch erhaltenen Flüssigkeiten werden zusammengegossen und mit den durch Auspressen des Saßes gewonnenen vermengt.

Man setzt sodann gepulverten Aegfalk hinzu, und zwar im Überschusse, so daß die Säure gesättigt und die färbende Materie gefällt wird. Man dekantirt die oben auf schwimmende und etwas nach Ambra riechende weingeistige Flüssigkeit, wäscht den Bodensatz mit Alkohol, preßt ihn aus und filtrirt die Flüssigkeiten sorgfältig.

Wenn dieselben gemischt und destillirt werden, so bleibt im Helm eine grünlich braune, pechartige, alkalische Materie zurück, die man mit Wasser sättigt, welches mit Schwefel-, Salz- oder Essigsäure sehr schwach gesäuert ist. Man filtrirt die neutrale Flüssigkeit, concentrirt sie, wenn sie sehr verdünnt ist, und fällt sie in der Kälte durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak.

Es entsteht ein Niederschlag, den man wäscht und in der Wärme mit Alkohol von 18° digeriren läßt, um das Brucin zu entfernen.

Das Strychnin wird sodann in siedendem Alkohol von 36° aufgelöst und mit etwas Thierkohle behandelt. Beim Erkalten krystallisirt es.

Was die weingeistige Auflösung des Brucins betrifft, so verdampft man sie im Wasserbad und sättigt sodann den Rückstand mit einer sehr verdünnten Säure. Indem man dem Brucinsalz Ammoniak zusetzt, schlägt man dieses Alkali nieder, das man dann in Alkohol wieder auflöst. Man läßt diesen freiwillig abdunsten, um das Brucin krystallisirt zu erhalten.

f. Endlich kann, nach Wittstock, ein Pfund Brechnuß, mittels des folgenden Verfahrens, 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin liefern.

Man läßt die Brechnuß mit Alkohol von 0,92 stehen, dekantirt die Flüssigkeit und trocknet die Brechnuß in einem Ofen; sie ist alsdann leicht zu pulvern. Man

schöpft dieses Pulver mit Alkohol, destillirt die vereinigten Flüssigkeiten und behandelt dieselben, nachdem sie hinreichend abgedampft sind, mit essigsaurem Blei, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Auf diese Weise scheidet man die färbende Materie, die Fettigkeit und die vegetabilischen Säuren ab. Den Bodensatz bringt man auf ein Filtrum, wäscht ihn wohl aus und verdampft die filtrirte Flüssigkeit bis auf ein Pfund Brechnuß 6—8 Unzen Flüssigkeit zurückbleiben; alsdann fügt man zwei Drachmen Magnesia hinzu und läßt das Gemenge mehrere Tage hindurch ruhig stehen, damit das Brucin Zeit hat, sich abzusetzen. Man sammelt den Niederschlag auf ein Linnen, drückt ihn aus, trocknet ihn und erschöpft ihn mit Alkohol von 0,83. Indem man den Alkohol abdestillirt, scheidet sich das Strychnin in Gestalt eines weißen, krystallinischen, sehr reinen Pulvers aus, während das Brucin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Indem man das rohe Strychnin mit verdünnter Salpetersäure bis zu vollkommener Sättigung behandelt und bei gelinder Wärme abdampft, setzt sich das salpetersaure Strychnin in federartigen, vollkommen weißen und reinen Krystallen ab. Man trennt sie von dem Reste der Flüssigkeit, welcher später salpetersaures Brucin in großen und harten vierseitigen Krystallen giebt. Zuletzt erhält man eine gummiartige Masse, welche man mit Magnesia, Alkohol u. s. w. neuerdings behandeln muß. Wenn man das Brucin fällt, so bleibt immer in der Auflösung eine große Quantität davon zurück, die sich erst nach Verlauf von sechs bis acht Tagen in krystallinischen Körnern absetzt.

3357. Das Strychnin, wie es durch Krystallisation aus einer weingeistigen, mit einer geringen Menge Wassers verdünnten und sich selbst überlassenen Lösung erhalten wird, erscheint in Gestalt von mehr oder weniger voluminösen Krystallen; diese sind Octaëder oder vierseitige Prismen, die sich in abgestumpft vierseitige Pyramiden endigen. Wenn es rasch krystallisirt, erscheint es körnig.

Sein Geschmack ist unerträglich bitter; sein Nachgeschmack bewirkt ein Gefühl, das man mit dem von gewissen Metallsalzen veranlaßten vergleichen kann; es ist geruchlos.

Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist eine der kräftigsten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt fast augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einspritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es ist schmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher seine Zersetzung statt findet, ist geringer, als jene, bei der sich die Mehrzahl der vegetabilischen Materien zersetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es sich auf, wird schwarz, giebt empyreumatisches Del, etwas ammoniakalisches Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoff. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wiewohl sein Geschmack sehr intensiv ist, so ist das Strychnin doch fast unlöslich in Wasser. Ein Theil erfordert, um sich aufzulösen, 6662 Theile dieser Flüssigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des siedenden Wassers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflösung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstausendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt werden, und doch noch einen sehr merklichen Geschmack behalten.

Diese Base ist wasserfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenstoff . . .	2293,12	77,20
32 At. Wasserstoff . . .	199,67	6,72
2 At. Stickstoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerstoff . . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, so zersetzt sich das Strychnin und es entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Wasser kochen läßt, so verschwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löst sich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Wasser einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, so löst sich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunstung vollkommen weißes, krystallisiertes Hydrochlorat. Fette lösen es nicht merklich auf. Dagegen löst es sich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskrystallisiren, wenn diese Flüssigkeiten in der Wärme damit gesättigt worden. Es ist lös-

lich in gewöhnlichem, aber fast unlöslich in reinem Alkohol. Die Aetherarten lösen es nicht merklich auf, wenn ihnen alle freie Säure gehörig entzogen ist.

Man bereitet seit einigen Jahren das Strychnin im Großen aus der Brechnuß. Diese Base wird in Indien zur Tödtung des Rothwildes angewendet; sie dient zur Bereitung vergifteter Lockspeisen. In der That übt das Strychnin eine sehr auffallende Wirkung auf den thierischen Organismus aus, selbst wenn man es in den Magen bringt, und führt in den schwächsten Dosen einen schnell tödtlichen Letztanath herbei.

3338. Schwefelsaures Strychnin. Die Schwefelsäure bildet ein neutrales Salz, das in weniger als 10 Theilen kalten Wassers, noch mehr in der Wärme löslich ist und durch Erkalten, oder noch besser durch freiwillige Verdunstung, in Krystallen erhalten werden kann. Wenn das Salz ganz neutral ist, so erscheinen diese Krystalle in Gestalt kleiner, durchscheinender Würfel. Ein Überschuß von Säure veranlaßt eine Krystallisation in dünnen Nadeln.

Dieses Sulfat ist außerordentlich bitter; es wird durch alle löslichen salzfähigen Basen zersetzt, welche das Strychnin daraus fällen.

Der Luft ausgesetzt verliert es seine Durchsichtigkeit. Im Wasserbad erhitzt wird es etwas trübe, verliert aber nichts Merkliches an Gewicht. Bei gesteigerter Hitze schmilzt es anfangs, aber bald wird es zu einem Klumpen. Durch diese Operation verliert es drei Procente seines Gewichtes. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, so zersetzt und verkohl es sich.

Wenn das schwefelsaure Strychnin Krystallisationswasser enthält, wie der vorige Versuch anzudeuten scheint, so scheidet es wenigstens dasselbe bei 100°; denn das bei dieser Temperatur getrocknete Sulfat gab Liebig:

1 At. Strychnin . . .	2969,80	85,6	
1 At. Schwefelsäure . .	501,16	14,4	::
	<hr/>		
	3470,96	100,0	

Salzsaures Strychnin. Das salzsaure Strychnin ist löslicher, als das schwefelsaure; es krystallisirt in Na-

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Diese behandelt man mit einer Auflösung von Alkali: es entsteht ein Niedererschlag, welcher, mit kaltem Wasser ausgewaschen, eine weiße, krystallisirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; diese ist das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholertract, welches man in Wasser auflöst. Man setzt basisch-essigsaures Blei zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt mit Essigsäure verbunden, aufgelöst zurück. Außerdem erhält die Flüssigkeit eine farbende Materie und gewöhnlich einen Ueberschuß von basisch-essigsaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und läßt die Flüssigkeit mit Magnesia ansieden, welche das Strychnin fällen. Dieses wäscht man mit kaltem Wasser und löst es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberschusse von Magnesia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es in Zustande vollkommener Reinheit. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenhölze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Wasser. Diese Absüße verdampft er bis zur Consistenz eines dicken Syrups, dann fügt er portionenweise gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberschuß davon vorhanden sey. Der Kalk verbindet mit der Igasursäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu seyn scheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Substanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang stehen. Den Bodensatz wäscht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 58°, welcher das Strychnin und einige farbende Materien auflöst.

Die weingeistige Auflösung destillirt man im Wasserbad; als Rückstand erhält man Strychnin, welches in Gestalt glänzender Krystalle erscheint, und eine kleine Quantität sehr gefärbter Flüssigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man besonders behandelt. Indem man die Krystalle mehrmals in Alkohol auflöst, oder besser, indem man sie mit Salpetersäure verbindet, das Nitrat krystallisiren läßt, es in

jenige, welches man aus der St. Ignatiabohne erhält, ist fast immer in diesem Falle; es erhält diese Eigenschaft von einer gelben, nicht krystallisirbaren Materie, die es begleitet und wovon es schwer zu trennen ist. Das aus dem Upas-Lieut^e gezogene Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches so oft mit dem Strychnin vermengt ist, ist auch eine von den Ursachen, welche dieser Base so wie ihren Salzen die Eigenschaft verleihen, sich durch concentrirte Salpetersäure mehr oder weniger intensiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieser Beziehung die Geschichte des Strychnins und vor Allem die seiner Salzverbindungen einer Revision. Man hat oft Färbungserscheinungen angeführt, welche wahrscheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorsaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorsäure mit Strychnin sättigt. Die erhaltene Auflösung färbt sich und das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten zu einem Klumpen.

Jodsaures Strychnin. Es wird eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Wenn das Strychnin rein ist, so giebt diese Auflösung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort gestellt, Krystalle in Gestalt langer, durchscheinender, in oberflächlich rosenfarbene Büschel vereinigter Nadeln; man entfärbt sie, indem man sie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser wäscht; sie sind sehr löslich in Wasser und zersetzen sich schnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlensäure mit dieser Base ein basisches Salz bilde, das durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlensäure, erhalten werden könne.

Die Essig-, Sauerklee-, Weinstein- und Hydrocyan-säure bilden mit dem Strychnin neutrale, sehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Krystallisation fähige Salze. Dieselben Salze krystallisiren leichter, wenn sie Säure im Ueberschuß enthalten. Das neutrale Acetat ist sehr löslich und krystallisirt schwer.

deln oder sehr dünnen Prismen, die sich warzenförmig zusammengruppiren. Der trocknen Luft ausgesetzt, werden sie etwas trübe. Wenn man dieses Salz bis zur Zersetzung seiner Base erhitzt, so läßt es Salzsäure frei werden. Es enthält:

1 Mt. Strychnin	2960.80	86.7
2 Mt. Salzsäure	455.14	13.3
	<hr/> 3425.94	<hr/> 100.0

Phosphorsaures Strychnin. Dieses Salz ist löslich und vollkommen krystallisirbar. Man kann es nur durch doppelte Zersetzung im neutralen Zustande erhalten; wenn man mit Wasser verdünnte Phosphorsäure mit einem Ueberschuß von Strychnin kochen läßt, so bleibt die Flüssigkeit immer sauer; gerade in diesem Zustande krystallisirt es am leichtesten.

Salpetersaures Strychnin. Man bereitet es, indem man zu schwacher Salpetersäure eine zu deren Sättigung mehr als hinreichende Quantität Strychnin setzt; man erwärmt die Flüssigkeit und filtrirt sie, um den Ueberschuß der Base davon zu trennen. Die klare und farblose Flüssigkeit krystallisirt, nach hinreichendem Abdampfen, in glänzenden Nadeln.

Dieses Salz ist in der Wärme löslicher, als in der Kälte, und ungemein bitter.

Wenn das salpetersaure Strychnin einer Wärme ausgesetzt wird, welche jene des siedenden Wassers um wenig übertrifft, so wird es gelb und zersetzt sich sofort. Wenn man die Hitze vermehrt, so bläht es sich auf, verkohlt sich und läßt ein Geräusch hören, ähnlich jenem, welches der Salpeter beim Zerfließen hervorbringt. Bei dem neutralen Salze findet jedoch keine Lichtentwicklung statt, aber das saure Salz verbrennt mit Lichtentwicklung, wiewohl eine voluminöse Kohle zurückbleibt.

Das salpetersaure Strychnin ist leicht löslich in Alkohol; in Aether ist es nicht löslich.

Das Strychnin färbt sich oft roth, wenn es mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommt. Die Strychninsalze theilen diese Eigenschaft, wenn sie unrein sind. Das



jenige, welches man aus der St. Ignatiusbohne erhält, ist fast immer in diesem Falle; es erhält diese Eigenschaft von einer gelben, nicht krystallisirbaren Materie, die es begleitet und wovon es schwer zu trennen ist. Das aus dem Upas-Tiente gezogene Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches so oft mit dem Strychnin vermengt ist, ist auch eine von den Ursachen, welche dieser Base so wie ihren Salzen die Eigenschaft verleihen, sich durch concentrirte Salpetersäure mehr oder weniger intensiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieser Beziehung die Geschichte des Strychnins und vor Allem die seiner Salzverbindungen einer Revision. Man hat oft Färbungserscheinungen angeführt, welche wahrscheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorsaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorsäure mit Strychnin sättigt. Die erhitzte Auflösung färbt sich und das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erfalten zu einem Klumpen.

Jodsaures Strychnin. Es wird eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Wenn das Strychnin rein ist, so giebt diese Auflösung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort gestellt, Krystalle in Gestalt langer, durchscheinender, in oberflächlich rosenfarbene Büschel vereinigter Nadeln; man entfärbt sie, indem man sie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser wäscht; sie sind sehr löslich in Wasser und zersetzen sich schnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlensäure mit dieser Base ein basisches Salz bilde, das durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlensäure, erhalten werden könne.

Die Essig-, Sauerklee-, Weinstein- und Hydrocyansäure bilden mit dem Strychnin neutrale, sehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Krystallisation fähige Salze. Dieselben Salze krystallisiren leichter, wenn sie Säure im Ueberschuß enthalten. Das neutrale Acetat ist sehr löslich und krystallisirt schwer.

Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist eine der kräftigsten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt fast augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einspritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es ist schmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher seine Zersetzung statt findet, ist geringer, als jene, bei der sich die Mehrzahl der vegetabilischen Materien zersetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es sich auf, wird schwarz, giebt empyreumatisches Del, etwas ammoniakalisches Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoff. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wiewohl sein Geschmack sehr intensiv ist, so ist das Strychnin doch fast unlöslich in Wasser. Ein Theil erfordert, um sich aufzulösen, 6667 Theile dieser Flüssigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des siedenden Wassers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflösung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstausendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt werden, und doch noch einen sehr merklichen Geschmack behalten.

Diese Base ist wasserfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenstoff . .	2293,11	77,20
32 At. Wasserstoff . .	199,67	6,72
2 At. Stickstoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerstoff . . .	300,00	10,13
	<hr/>	
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, so zersetzt sich das Strychnin und es entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Wasser kochen läßt, so verschwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löst sich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Wasser einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, so löst sich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunstung vollkommen weißes, krystallisiertes Hydrochlorat. Fette lösen es nicht merklich auf. Dagegen löst es sich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskrystallisiren, wenn diese Flüssigkeiten in der Wärme damit gesättigt worden. Es ist lös-

saurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittelst Magnesia in Freiheit gesetzt, aber da es im Wasser etwas löslich ist, so muß man die Flüssigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkalische und sehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet sich auf die Eigenschaft, welche es besitzt, mit der Sauerfleesäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in absolutem Alkohol wo nicht unlöslich, so doch sehr wenig löslich ist. Man sättigt also den vorigen Rückstand mit Sauerfleesäure und wäscht das unreine Brucinorulat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieser löst die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Orulat zurück, welches man sodann mit Kalk oder Magnesia zersezt. Das Brucin wird auf diese Weise frei. Man löst es wieder in siedendem Alkohol auf und erhält es krystallisirt und rein durch langsames Abdampfen desselben.

Nach Thénard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falschen Angusturarinde erhalten, indem man diese Rinde mit Wasser behandelt und den wässerigen Absüden unmittelbar Sauerfleesäure zusetzt. Man verdampft die Flüssigkeit bis zur Extractconsistenz und wäscht den Rückstand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieser löst die ganze Materie auf, ausgenommen das sauerfleesaure Brucin. Man erhitzt sodann dieses Salz mit Wasser und Kalk, um es zu zersetzen; das Brucin löst man wieder in Alkohol und erhält es durch langsames Abdampfen in Form von Krystallen.

Man kann diesen Methoden eine von jenen substituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rücksicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten aufsuchen, welche zum Auswaschen des durch Kalk oder Magnesia gebildeten Niederschlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasselbe aus letzterer Substanz, die reicher daran ist, als an Strychnin, gewinnen will.

Um das Brucin zu reinigen, welches in dem dem Aufwaschen des Strychnins mit Alkohol verrührenden Hüttenglasen enthalten ist, bringt man dasselben, nach Gerriel, zu Strychninlösung; und fügt in der Kälte Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden, hinzu, so daß der Sättigungspunkt ein wenig überschritten wird; nach Verlauf von zwei oder drei Tagen ist die Materie zu einer käsigen Masse geworden; oft schwimmt eine sehr gefärbte und sehr klebrige Masse oben auf; die Krystalle werden alsdann in Reibwand stark ausgepreßt und mit ein wenig kaltem Wasser ausgewaschen; indem man sie nun in siedendem Wasser wieder auflöst und mit Thierkohle behandelt, erhält man das Brucin fast sehr weiß. Hieraus kann man dann das Brucin durch Ammoniak scheiden.

3320. Das regelmäßig krystallisirte Brucin erscheint in Gestalt schiefer vierseitiger Prismen, die bisweilen eine Länge von einigen Linien haben. Durch eine rasche Krystallisation, wie die, welche man durch Abkühlung einer bei der Temperatur des siedenden Wassers gesättigten wässerigen Auflösung herbeiführt, erhält man blättrige Massen von glänzendweißer Farbe, die das Ansehen der Boräure haben. Die Krystallisation in schwammähnlichen Massen wird insbesondere durch die weingeistigen Lösungen hervorgebracht. Die durch rasche Krystallisation erhaltenen Massen sind sehr leicht und voluminös. Sie enthalten viel eingemengtes Wasser, welches man durch Druck heraustreiben kann; alsdann vermindert sich das Volumen dieser Massen beträchtlich.

Das Brucin verlangt ungefähr 500 Theile siedenden Wassers und 850 Theile kalten Wassers, um sich zu lösen: diese, obgleich geringe, Löslichkeit ist jedoch weit beträchtlicher, als jene des Strychnins. Die Gegenwart der färbenden Materie, die das unreine Brucin begleitet, vermehrt seine Löslichkeit bedeutend; daher kommt die Schwierigkeit, es durch Auswaschen zu reinigen.

Das Brucin hat einen sehr bitteren Geschmack; aber diese Bitterkeit ist weniger rein, als jene des Strychnins; sie ist mehr herb, mehr scharf und sehr nachhaltig. In Gaben von einigen Grammen ist es ein Gift und wirkt auf den thierischen

sehen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Masse, welche das Ansehen des Wachses hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Wassers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente seines Gewichtes Wasser und stellt in diesem Zustande das wasserfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Wasser gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, sein Wasser wieder an.

Das wasserfreie Brucin ist nach Liebig's Analyse zusammengesetzt aus

64 At. Kohlenstoff . .	2446,00	70,96
36 At. Wasserstoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickstoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerstoff . .	600,00	17,40
	<hr/>	
	3447,66	100,00

Das krystallisirte Brucin stellt ein völlig bestimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Wasser . . .	675,00	16,4
	<hr/>	
	4122,66	100,0

Das Brucin ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätherischen Oelen.

Einer der unterscheidenden Charactere dieses Stoffes besteht darin, daß er in Berührung mit Salpetersäure unmittelbar eine sehr schöne rothe Farbe annimmt. Diese Farbe verwandelt sich, wenn man Zinnprotochlorür hinzusetzt, in ein schönes Violett. Letztere Eigenschaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden. Wenn man eine weingeistige Lösung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermengt, so wird sie violett. Keine andere organische Base hat diese Eigenschaft.

3341. Die Brucinsalze krystallisiren mehrentheils; ihr Geschmack ist bitter; sie werden nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch das Morphin und das Strychnin zersetzt, welche das Brucin daraus fällen.

Die essigsauren, weinsäure und kohlensäure Salze veranlassen keinen Niederschlag, in dem durch die Mineraläuren gebildeten Strychninsalzen.

Brucin.

• Pelletier u. Caventon, *Ann. de Chim. et de Phys.* XL 119. — Pelletier u. Dumas, *a. a. O.* XXIV, 176. — Coriell, *Journ. de Pharm.* XI, 436. — *Reichig. Trazz. Ital.* XVI, 2 und 457.

3339. Das Brucin ist 1819 von Pelletier und Caventon in der wächigen Angustura, d. i. der Rinde von *Strychnos Nux vomica*, entdeckt worden. Es existirt gleichfalls in der Brechnuß selbst und in der St. Ignaziubohne; es begleitet gewöhnlich das Strychnin in diesen verschiedenen Körpern und findet sich darin in veränderlichen Verhältnissen zu demselben. Da unter den untersuchten Producten die falsche Angustura am reichsten an Brucin ist, und kein Strychnin enthält, so wollen wir hier das Verfahren angeben, welches zu seiner Gewinnung aus derselben vorgeschrieben wird. Indem wir von der Bereitung des Strychnins mittels der Brechnuß und der St. Ignaziubohne sprachen, haben wir bereits auseinandergelegt, wie man das Brucin aus beiden erhält. Man bekommt immer aus diesen letztern Producten, je nach dem Verfahren, welches man anwendet, entweder ein Gemenge von Strychnin und Brucin oder ein Gemenge von Salzen, die durch diese beiden Basen gebildet werden. Ich werde in einige nähere Auseinandersetzungen über die Gewinnung des Brucins, welches sie enthalten, eingehen.

Um das Brucin aus der falschen Angustura, die man hiezu vorzugsweise anwendet, zu erhalten, machen Pelletier und Caventon von folgendem Verfahren Gebrauch. Ein Kilogramm groblich gepulverter falscher Angusturarinde wird anfangs der Einwirkung des Schwefeläthers unterworfen, um ihr den größten Theil der in ihr enthaltenen fettigen Materien zu entziehen, sodann jener des starken Alkohols. Die verschiedenen weingeistigen Tincturen werden im Wasserbade abgedampft, um den Alkohol zu verjagen. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit kassisch-essig-

saurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittels Magnesia in Freiheit gesetzt, aber da es im Wasser etwas löslich ist, so muß man die Flüssigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkalische und sehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet sich auf die Eigenschaft, welche es besitzt, mit der Sauerfleesäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in absolutem Alkohol wo nicht unlöslich, so doch sehr wenig löslich ist. Man sättigt also den vorigen Rückstand mit Sauerfleesäure und wäscht das unreine Brucinorolat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieser löst die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Orolat zurück, welches man sodann mit Kalk oder Magnesia zersetzt. Das Brucin wird auf diese Weise frei. Man löst es wieder in siedendem Alkohol auf und erhält es krystallisirt und rein durch langsames Abdampfen desselben.

Nach Lhenard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falschen Angusturarinde erhalten, indem man diese Rinde mit Wasser behandelt und den wässerigen Absüden unmittelbar Sauerfleesäure zusetzt. Man verdampft die Flüssigkeit bis zur Extractconsistenz und wäscht den Rückstand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieser löst die ganze Materie auf, ausgenommen das sauerfleesaure Brucin. Man erhitzt sodann dieses Salz mit Wasser und Kalk, um es zu zersetzen; das Brucin löst man wieder in Alkohol und erhält es durch langsames Abdampfen in Form von Krystallen.

Man kann diesen Methoden eine von jenen substituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rücksicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten aufsuchen, welche zum Auswaschen des durch Kalk oder Magnesia gebildeten Niederschlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasselbe aus letzterer Substanz, die reicher daran ist, als an Strychnin, gewinnen will.

H. Dumas, *Ann. de Chim. et de Phys.* XXIV, 163. — Pogg. *Annal.* XXI, 16. — Robiquet, *Annal. de Chim. et de Phys.* LI, 232.

3342. Die ersten Notizen über die Existenz des Morphins verdankt man Berossé, der, nachdem er diesen Stoff ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen beständigen alkalischen Charakter zuerkannte. Er sah jedoch keine neue Base darin und glaubte, daß seine Alkalinität von der zu seiner Bereitung angewendeten mineralischen Base herrühre. Die Entdeckung des Morphins als eines bestimmten, die Rolle einer Base spielenden Körpers ist 1803 gleichzeitig (?) in Frankreich durch Seguin und in Deutschland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker schenkten ihm wenig Aufmerksamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand bekannt machte. Er hatte eine vollständige Untersuchung desselben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkalische Eigenschaften besitze, sich folglich mit den Säuren vereinigen, sie sättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weise der mineralischen Basen. Er gab ihm damals den Namen Morphinum, welcher später in Morphin umgeändert wurde. Dieser Stoff, dessen Wirkung auf ihn selbst er ausmittelte, brachte nach ihm in einem sehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor; eine Eigenschaft, welche sich nicht ganz bestätigt hat.

Das Morphin ist die erste vegetabilische Substanz, in der man die Eigenschaften der Alkalien fand und diese Beobachtung macht Epoche in der Geschichte der organischen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Untersuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirksamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuschrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches selbst durch freiwillige Verdunstung des Milchsaftes gewonnen wird, der aus den frischen Kapseln des Mohnes (*Papaver somniferum*) nach gemachten Einschnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin so starker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkalischen, die andern mit sauren Eigen-

sehen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Masse, welche das Ansehen des Waxes hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Wassers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente seines Gewichtes Wasser und stellt in diesem Zustande das wasserfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Wasser gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, sein Wasser wieder an.

Das wasserfreie Brucin ist nach Liebig's Analyse zusammengesetzt aus

64 At. Kohlenstoff . .	2446,00	70,96
36 At. Wasserstoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickstoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerstoff . .	600,00	17,40
	<hr/>	
	3447,66	100,00

Das krystallisirte Brucin stellt ein völlig bestimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Wasser . . .	675,00	16,4
	<hr/>	
	4122,66	100,0

Das Brucin ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätherischen Oelen.

Einer der unterscheidenden Charactere dieses Stoffes besteht darin, daß er in Berührung mit Salpetersäure unmittelbar eine sehr schöne rothe Farbe annimmt. Diese Farbe verwandelt sich, wenn man Zinnprotochlorür hinzusetzt, in ein schönes Violett. Letztere Eigenschaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden. Wenn man eine weingeistige Lösung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermischt, so wird sie violett. Keine andere organische Base hat diese Eigenschaft.

3341. Die Brucinsalze krystallisiren mehrentheils; ihr Geschmack ist bitter; sie werden nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch das Morphin und das Strychnin zerlegt, welche das Brucin daraus fällen.

Schwefelsaures Brucin. Das neutrale schwefelsaure Brucin krystallisirt in langen und dünnen Nadeln; es nähert sich der Form nach dem schwefelsauren Morphin. Das schwefelsaure Brucin ist sehr löslich in Wasser und etwas Alkohol. Sein Geschmack ist sehr bitter. Durch die Alkalien wird es zersezt. Ebenso wird es zersezt vom Morphin und vom Erythrin, die sich leicht darin auflösen, indem sie seiner Säure bemächtigen.

Dieses Salz enthält

1 At. Brucin . . .	347,66	75,3
1 At. Schwefelsäure .	501,16	11,5
8 At. Wasser . . .	450,00	10,2
	<hr/> 438,82	<hr/> 100,0

Es verliert, nach Liebig, vier Atome Wasser durch Verwittern und enthält alsdann:

1 At. Brucin . . .	347,66	82,6
1 At. Schwefelsäure .	501,16	12,1
4 At. Wasser . . .	225,00	5,3
	<hr/> 415,82	<hr/> 100,0

Salzsaures Brucin. Dieses Salz ist neutral und wird sehr leicht in vierseitigen, mit einer wenig geneigten Fläche abgestumpften Prismen krystallisirt erhalten. Es bildet weniger dünne Nadeln, als die des salzsauren Erythrin. Es ist unveränderlich an der Luft; bis zu dem Punkt erhitzt, wo die vegetabilische Materie anfängt, sich zu verändern, zersezt es sich und läßt seine Säure entweichen.

Es ist gebildet aus

1 At. Brucin . . .	347,66	88,3
1 At. Säure . . .	455,14	11,7
	<hr/> 3902,80	<hr/> 100,0

Phosphorsaures Brucin. Die Phosphorsäure vereinigt sich mit dem Brucin und bildet im aufgelösten Zustande ein neutrales Salz; aber dieses Salz kann nur bei einem Ueberschusse von Säure krystallisiren. In diesem letzteren Zustande bildet es Krystalle von sehr ansehnlichem Volumen. Es sind rectangulare Tafeln mit schief abgestumpften Kanten. Es ist sehr löslich in Wasser. Der trockne

Luft ausgesetzt, verwittert es leicht. In kaltem absolutem Alkohol ist es wenig löslich.

Salpetersaures Brucin. Dieses Salz kann nur mittels schwacher Salpetersäure erhalten werden. Die concentrirte Säure wirkt auf die Elemente des Brucins und färbt sich schön roth, wie wir schon gesehen haben. Das basische Nitrat krystallisirt nicht, sondern wird beim Abdampfen zu einer dem Gummi gleichenden Masse. Das neutrale Nitrat krystallisirt dagegen sehr gut und giebt vierseitige Prismen mit diëdrischer Endigung. Dieses Salz, der Wärme ausgesetzt, wird roth, schwarz und entzündet sich.

Jodsaures Brucin. Das Brucin vereinigt sich mit der Jodsäure, aber man erhält keine bestimmten Krystalle. Die Flüssigkeit färbt sich roth. Die Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin lebhaft roth.

Chlorsaures Brucin. Die verdünnte Chlorsäure, mit Brucin erhitzt, färbt sich roth. Die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in durchscheinenden Rhomboëdern von vollkommener Regelmäßigkeit; diese Krystalle sind etwas röthlich: man erhält sie farblos durch eine zweite Krystallisation.

Das chlorsaure Brucin zersetzt sich schnell durch die Hitze.

Das essigsaure Brucin ist ausnehmend löslich, und hat nicht krystallisirt erhalten werden können.

Das sauerfleesäure Brucin dagegen krystallisirt in langen Nadeln, vorzüglich wenn es überschüssige Säure enthält; es ist sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Morphin.

Derosne, Ann. de Chim. XLV, 237. — Gertürner, Trommsdorff's Journal id. Pharm. XIV, 47. — Seguin, Ann. de Chim. XCII, 225. — Gertürner, Gilbert's Ann. LV, 56. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V, 275. — Thomson, Ann. of philosophy. Juni, 1822. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 122. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIII, 31. — Henry d. j. u. Plisson, a. a. O. XIV, 241. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica, edit. IV. — Pelletier

u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Pictet Pogg. Annal. XXI, 16. — Robiquet, Annal. de Chim. et de Phys. LI, 232.

3342. Die ersten Notizen über die Existenz des Morphins verdankt man Berossé, der, nachdem er diesen Saft ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen besondern alkalischen Charakter zuerkannte. Er sah jedoch keine andre Base darin und glaubte, daß seine Alkalinität von der seiner Bereitung angewendeten mineralischen Base herrühre. Die Entdeckung des Morphins als eines bestimmten, in der Rolle einer Base spielenden Körpers ist 1803 gleichzeitig (in Frankreich durch Seguin und in Deutschland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker schenkten ihm wenig Aufmerksamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand bekannt machte. Er hatte eine vollständige Untersuchung desselben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkalische Eigenschaften besitze, sich folglich mit den Säuren vereinigen, sie sättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weise der mineralischen Basen. Er gab ihm damals den Namen Morphinum, welcher später in Morphin umgeändert wurde. Dieser Stoff, dessen Wirkung auf ihn selbst er ausmittelte, brachte nach ihm in einem sehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor, eine Eigenschaft, welche sich nicht ganz bestätigt hat.

Das Morphin ist die erste vegetabilische Substanz, in der man die Eigenschaften der Alkalien fand und diese Beobachtung macht Epoche in der Geschichte der organischen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Untersuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirksamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuschrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches selbst durch freiwillige Verdunstung des Milchsaftes gewonnen wird, der aus den frischen Kapseln des Mohnes (*Papaver somniferum*) nach gemachten Einschnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin so starker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkalischen, die andern mit sauren Eigen-

mit schwacher Salzsäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das salzsaure Morphin krystallisiren. Man sammelt es wieder auf dicke Leinwand und bringt es unter die Presse, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löst das Salz in einer sehr geringen Menge kalten Wassers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Presse. Wenn es weiß ist, löst man es von Neuem in Wasser und fällt das Morphin mittelst Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapseln der einheimischen Mohndarten enthalten ist. Man bereitet einen wässerigen Auszug aus diesen Kapseln, sodann behandelt man diesen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückstand aus der Blase verdampft man bis zur Consistenz der Melasse und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man destillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückstand wird abermals mit Wasser behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuscheiden, welche das Wasser fällt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel freie Essigsäure; man sättigt sie mit kohlensaurer Magnesia, und wenn kein Aufbrausen mehr erfolgt, so setzt man reine Magnesia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol.

i. Robertson hat zuerst ein Verfahren eingeschlagen, welches allen vorigen vorzuziehen ist und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Wasser, dessen Temperatur 38° C. nicht überschreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollständigen Erschöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinnem Eisen zusammengegoßenen Flüssigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzusetzt, um die freien Säuren zu sättigen. Wenn sie die Syrupconsistenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eisenchlorür frei ist, damit die Färbung vermieden werde, welche die Metonsäure zu veranlassen nicht er-

ist krystallisirtes und wenig gefärbtes Morphin, gleich dem achten oder neunten Theile des angewendeten Opiums, zurück.

Sie kann noch eine geringe Menge Narkotin enthalten, besonders wenn man beim Beginne der Operationen das Opium-*extract* nicht vollständig mit Kochsalz gesättigt hat. Man löst also das Morphin in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt die Auflösung und dampft sie bis zu dem Grade ab, welcher nothwendig ist, damit sie krystallisiren könne. Man erhält eine salzige, federichte Masse, die man zwischen grauem Papier stark preßt. Das Narkotin, dessen Verbindung mit der Salzsäure schwer krystallisirt, löst sich mit der Mutterlauge ab. Indem man das salzsaure Morphin zum zweiten Male krystallisiren läßt, erhält man ein Salz von silberweißer Farbe, woraus man das reine Morphin abscheidet, indem man es durch Ammoniak zersetzt.

f. Hottot rath: die zur Fällung des Morphins nothwendige Quantität Ammoniak in zwei Hälften zu theilen. Man beginnt damit, das Opium durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Wasser zu erschöpfen, sodann reducirt man dieses Wasser durch ein mäßiges Abdampfen auf ungefähr drei Vierteltheile. Man fügt eine erste Dosis Ammoniak hinzu, bloß um den Ueberschuß von Säure im Opium zu sättigen; es bildet sich ein flockiger, nicht merklich morphinhaltiger Bodensatz, welchen man durch Filtriren abscheidet. Man erhitzt die filtrirte Lösung, sodann vollendet man die Fällung durch einen neuen Zusatz von Ammoniak, wovon man einen leichten Ueberschuß hinzufügt. Indem die Flüssigkeit erkaltet, setzt sie körnige Krystalle, bestehend aus Morphin und einer wenig färbenden Materie ab. Man behandelt diesen Bodensatz auf die gewöhnliche Weise, um das Morphin von der färbenden Materie und dem Narkotin zu befreien.

g. Blondeau hat ein Verfahren vorgeschlagen, welches darin besteht, das Opium einer Art weingeistiger Gährung zu unterwerfen, indem man es mit Honigwasser verdünnt, welchem man sodann ein wenig Hefe beifügt; man stellt das Gemenge in eine hinreichend erwärmte Trockenröhre. Wenn die Gährung begonnen hat, filtrirt man die Flüssigkeit, fällt sie mit Ammoniak und behandelt den Bodensatz aufs Neue

mit schwacher Salzsäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das salzsaure Morphin krystallisiren. Man sammelt es wieder auf dicke Leinwand und bringt es unter die Presse, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löst das Salz in einer sehr geringen Menge kalten Wassers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Presse. Wenn es weiß ist, löst man es von Neuem in Wasser und fällt das Morphin mittelst Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittelst dessen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapseln der einheimischen Mohndarten enthalten ist. Man bereitet einen wässerigen Auszug aus diesen Kapseln, sodann behandelt man diesen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückstand aus der Blase verdampft man bis zur Consistenz der Melasse und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man destillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückstand wird abermals mit Wasser behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuscheiden, welche das Wasser fällt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel freie Essigsäure; man sättigt sie mit kohlensaurer Magnesia, und wenn kein Aufbrausen mehr erfolgt, so setzt man reine Magnesia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol.

i. Robertson hat zuerst ein Verfahren eingeschlagen, welches allen vorigen vorzuziehen ist und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Wasser, dessen Temperatur 38° C. nicht überschreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollständigen Erschöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinnem Eisen zusammengegoßenen Flüssigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzusetzt, um die freien Säuren zu sättigen. Wenn sie die Syrupconsistenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eisenchlorür frei ist, damit die Färbung vermieden werde, welche die Melonsäure zu veranlassen nicht er-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberschuß hinzugesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt sie mit Wasser. Es schlagen sich harzichte Flocken, mekonsaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere scheidet sich nur insofern gut ab, als man die Flüssigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Wasser hinzufügt.

Wenn die Flocken abgeseht sind, so verdampft man die klare Flüssigkeit im Sandbade. Es bildet sich darin ein neuer Bodensatz, weshalb man sie vor dem Krystallisiren noch decantiren muß.

Beim Erkalten werden die Flüssigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zusammenhängenden krystallinischen Masse, welche man stark auspreßt, um eine schwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löst diese Krystalle, welche aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein gebildet sind, in kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Krystallisationspunkte concentrirten Flüssigkeiten setzt man etwas Salzsäure zu, welche die Krystallisation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Krystallisation löst man die Krystalle in kaltem Wasser auf, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt sodann heißes Wasser in die Flüssigkeit und erhält sie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüssigkeit etwas wenigere Salzsäure zusetzt, entfärbt sie sich gänzlich und krystallisirt rasch. Die abgetropften Krystalle sind weiß und neutral.

Man preßt sie in Massen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzug und bringt die Kuchen in die Trockenstube, welche höchstens bis zu 40° geheizt seyn darf. Wenn die Kuchen trocken sind, so nimmt man den Zeug weg und kratzt die Oberfläche der Brode ab, die etwas gefärbt ist.

Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.



Diese Stoffe bilden sich offenbar durch doppelte Zersetzung, indem der Kalk sich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzsäure sich mit den Basen verbindet, welche es enthält.

Die schwarzen Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen scheinen frei von Morphin zu seyn. Aber bei den folgenden Krystallisationen enthalten sie welches und müssen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

3345. Um das Morphin zu reinigen, sowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narкотin nicht besonders berücksichtigt hat, das von jenem bei seiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löst das Gemenge in verdünnter Salzsäure auf, verdampft die Auflösung, welche man krystallisiren läßt, und preßt die Krystalle, welche ausschließlich aus salzsaurem Morphin bestehen, stark aus. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das Narкотin. Oder besser, man sättigt die Auflösung in Salzsäure mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchicht und das Narкотin scheidet sich nach Verlauf von einigen Tagen in krystallinischen Zusammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine schwache Lauge von Aetkali in die verdünnte Lösung des salzsauren Morphins gießen. Das Morphin löst sich augenblicklich selbst in einem leichten Ueberschusse von Kalk auf, während das Narкотin sich in Form eines käsigen Niederschlages ausscheidet. Es ist angemessen, die Flüssigkeit unmittelbar zu filtriren, um diesen Niederschlag abzuscheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieser beiden Basen angewendet, denn er löst das Narкотin gut und das Morphin fast gar nicht auf. *)

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es ist nicht unwichtig, dasselbe zuvor auf seinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu *Mert* und *Gouërbe* gleich gute Vorschriften gegeben haben:

Mert läßt hierzu etwa $1\frac{1}{2}$ Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne ver-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberschuß hinzugesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt sie mit Wasser. Es schlagen sich harzichte Flocken, mekonsaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere scheidet sich nur insofern gut ab, als man die Flüssigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Wasser hinzufügt.

Wenn die Flocken abgesezt sind, so verdampft man die klare Flüssigkeit im Sandbade. Es bildet sich darin ein neuer Bodensatz, weshalb man sie vor dem Krystallisiren noch decantiren muß.

Beim Erkalten werden die Flüssigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zusammenhängenden krystallinischen Masse, welche man stark auspreßt, um eine schwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löst diese Krystalle, welche aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein gebildet sind, in kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Krystallisationspunkte concentrirten Flüssigkeiten setzt man etwas Salzsäure zu, welche die Krystallisation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Krystallisation löst man die Krystalle in kaltem Wasser auf, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt sodann heißes Wasser in die Flüssigkeit und erhält sie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüssigkeit etwas wenigere Salzsäure zusetzt, entfärbt sie sich gänzlich und krystallisirt rasch. Die abgetropften Krystalle sind weiß und neutral.

Man preßt sie in Massen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzug und bringt die Kuchen in die Trockenstube, welche höchstens bis zu 40° geheizt seyn darf. Wenn die Kuchen trocken sind, so nimmt man den Zug weg und kratzt die Oberfläche der Probe ab, die etwas gefärbt ist.

Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.

Diese Stoffe bilden sich offenbar durch doppelte Zersetzung, indem der Kalk sich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzsäure sich mit den Basen verbindet, welche es enthält.

Die schwarzen Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen scheinen frei von Morphin zu seyn. Aber bei den folgenden Krystallisationen enthalten sie welches und müssen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

3345. Um das Morphin zu reinigen, sowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narkotin nicht besonders berücksichtigt hat, das von jenem bei seiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löst das Gemenge in verdünnter Salzsäure auf, verbampft die Auflösung, welche man krystallisiren läßt, und preßt die Krystalle, welche ausschließlich aus salzsaurem Morphin bestehen, stark aus. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das Narkotin. Oder besser, man sättigt die Auflösung in Salzsäure mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchicht und das Narkotin scheidet sich nach Verlauf von einigen Tagen in krystallinischen Zusammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine schwache Lauge von Aetkali in die verdünnte Lösung des salzsauren Morphins gießen. Das Morphin löst sich augenblicklich selbst in einem leichten Ueberschusse von Kalk auf, während das Narkotin sich in Form eines käsigen Niederschlages ausscheidet. Es ist angemessen, die Flüssigkeit unmittelbar zu filtriren, um diesen Niederschlag abzuscheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieser beiden Basen angewendet, denn er löst das Narkotin gut und das Morphin fast gar nicht auf. *)

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es ist nicht unwichtig, dasselbe zuvor auf seinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu Merz und Souërbé gleich gute Vorschriften gegeben haben:

Merz läßt hiezu etwa 1/2 Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Brantwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Brantwein auskochen, sämtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne ver-

3346. Das reine Morphin, wie man es aus seiner weingeistigen Auflösung erhält, erscheint in Gestalt kleiner, glänzender und farbloser Krystalle. Durch Ammoniak gefällt stellt es sich in Form von käsigen Flocken dar, welche, indem sie sich vereinigen, krystallinisch werden.

Diese Krystalle bilden ein Morphinhydrat. Durch die Einwirkung einer gelinden Wärme verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und ihr Krystallisationswasser. Bei stärkerer Hitze schmilzt das Morphin ohne sich zu zerlegen und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche dem geschmolzenen Schwefel gleicht:

Dunklen, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Zylinder Glas delantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 2 Unze kaltem Weingeist von 0.85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von einer 1/2 Unze destillirtem Essig und ebenso viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit 1/2 Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Zylinder Glas mit Ammoniak in gerinem Ueberschuß versetzen und hiebei die Wände des Gefaßes mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Auf diese Art muß man von gutem Opium 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten.

Conërbe's Methode beruht auf der Auflöslichkeit des Morphins in Kaltwasser und seiner Fällung daraus durch Säuren. Zu diesem Behufe laßt man einen Opium-Ausguß von einer bestimmten (1/2 Unze ungefähr) Menge Opiums einige Augenblicke mit gelöschem Kalt im Ueberschuß stehen und filtrirt. Zugt man alsdann Salzsäure hinzu, doch mit der Vorsicht, keinen Ueberschuß davon anzuwenden, so schlägt sich das Morphin in feidenglanzenden Krystallen nieder. Diese Prüfung ist ebenso sicher und ja gleich einfacher, als die vorige, nur erhält man dabei das Morphin etwas gefärbt.

Der Gehalt der verschiedenen Opiumsorten des Handels an reinem Morphin ist nach Merck (Annal. d. Pharm. B. 18, S. 70) folgender.

Opium von Constantinopel	15 p. G. Morphin
„ „ Smyrna, beste Sorte	13–13.5 „
zweite „	11–12 „
dritte „	7 „
vierte „	6–7 „
fünfte „	3–4 „
Aegyptisches Opium (Opium thebaicum) in 1 ver-	
schiedenen Sorten	6–7 „
Indisches Opium	10 „
Persisches Opium	1 „

D. Ueberl

durchs Erfalten wird es wieder weiß und krystallinisch. In freier Luft erhitzt, brennt es wie Harz und läßt einen Rückstand von bläulicher Kohle zurück.

Das Morphin, wiewohl unlöslich in kaltem Wasser, besitzt einen sehr deutlichen bitteren Geschmack; siedendes Wasser löst davon etwas mehr als ein Hundertstel seines Gewichtes; der Theil, welcher sich löst, krystallisirt beim Erfalten der Flüssigkeit. Die Lösung besitzt an den Reactionspapieren bemerkliche, alkalische Eigenschaften. Das Morphin löst sich in 40 Theilen wasserfreiem kaltem und in 30 Theilen siedendem Alkohol. Es ist fast unlöslich in Aether, und auf diese Eigenschaft gründet sich ein Verfahren, das Narкотin von ihm zu trennen, welches jene Flüssigkeit im Gegentheil leicht aufnimmt. Es scheint nach Wittstock, daß es sich in Kali und Natrum auflöst, wodurch es sich erklärt, warum es gut ist, den Gebrauch dieser Alkalien bei seiner Bereitung zu vermeiden. Das Ammoniak löst es ebenfalls in geringer Menge auf: man muß also zu seiner Fällung keinen allzu großen Ueberschuß von diesem Alkali anwenden.

Das wasserfreie Morphin ist zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2598,85	72,20
36 At. Wasserstoff	224,63	6,24
2 At. Stickstoff	177,03	4,92
6 At. Sauerstoff	600,00	16,66
	<hr/> 3600,32	<hr/> 100,00

Das krystallisirte Morphin enthält außerdem vier Atome Krystallisationswasser, nämlich:

1 At. Morphin	3600,32	94,2
4 At. Wasser	225,00	5,8
	<hr/> 3825,32	<hr/> 100,0

Die Wirkung des Morphins und jene des essigsauren Morphins auf den thierischen Organismus sind von verschiedenen Beobachtern, aber mit etwas abweichenden Ergebnissen untersucht worden. Es scheint gewiß zu seyn, daß die an Hunden gemachten Versuche keine auf den Menschen anwendbaren Resultate liefern können, indem diese Thiere Dosen dieses Giftes vertragen, denen der Mensch unfehlbar unterliegen würde.

Indem man die mit dem Opium gemachten und die mit dem Morphin oder den Morphinsalzen unternommenen Versuche mit einander vergleicht, wird es klar, daß diese Base für sich allein nicht alle Eigenschaften des Opiums zeigt.

Man giebt mehrere Mittel an, um das freie oder in salziger Verbindung vorhandene Morphin zu erkennen; die Salpetersäure giebt mit diesem Stoff eine orangerothe Farbe, die in der Folge in Gelb übergeht; aber diese Erscheinung wird auch durch das Brucin und seine Salze hervorgebracht, so daß man sich auf dieses Kennzeichen nicht verlassen darf.

Die Jodsäure ist, nach Serullas, ein vorzügliches Reagens, um das Morphin zu erkennen, sey es frei oder als Salz oder gemengt mit den andern vegetabilischen Alkalien vorhanden. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gelöste Jodsäure mit einem einzigen Gran Morphin oder essigsaurem Morphin in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth und verbreitet den eigenthümlichen Jodgeuch. Eine sehr geringe Menge von Morphin, ein Hundertstel eines Grans z. B. reicht hin, um eine merkliche Wirkung hervorzubringen; aber man muß alsdann Amylum anwenden, um die Gegenwart des in Freiheit gesetzten Jods zu entdecken. Das Laudanum und die Opiumpräparate bringen die nämliche Wirkung hervor. *)

Wenn man das Morphin oder eines seiner neutralen Salze mit einer Lösung von neutralem Eisenperchlorür mischt, so erhält man, wie Robinet beobachtete, eine blaue Farbe; diese verschwindet, wenn man einen Überschuß von Säure zu-

*) Serullas hat die Produkte dieser Zersetzung untersucht. Das mit Wasser verdünnte Gemenge von Jodsäure und Morphin verliert nach und nach sein Jod an der Luft. Es bleibt ein gelber Bodensatz zurück, und die abgedampfte Flüssigkeit liefert einen körnigen und krystallinischen Rückstand von der nämlichen Farbe. Diese Materie färbt das Wasser rosenfarbig, wiewohl sie wenig löslich ist. Sie schmilzt auf Kohlen, und detonirt in einer erhitzten Röhre, mit Erzeugung von Joddämpfen und Abgas von Kohle. Ihre Auflösung giebt Jod auf Zusatz von Schwefelsäure; das Kalü stellt die Rosenfarbe wieder her. Concentrirte Schwefelsäure, auf die feste Materie gegossen, setzt das Jod in Freiheit. Es ist wahrscheinlich, daß dieses gelbe Produkt mehrere Substanzen enthält; aber es muß oxogenirtes oder entwässertes Morphin enthalten, und es wäre sehr interessant, dieses daraus darzustellen.

echt. Nach Pelletier rührt diese Farbe von einer Zusammensetzung her, welche aus der Oxydation eines Theils des Morphins und der Verbindung des neuen Productes mit dem gebildeten Eisenprotoxyd hervorgeht. Diese Verbindung nimmt nur unter dem Einflusse einer gewissen Menge Wassers die laue Farbe an. Ein Übermaß von Wasser läßt die Färbung in Rosa übergehen.

3346. Die Morphinsalze werden erhalten, indem man saures Morphin mit verdünnten Säuren behandelt; sie sind ohne Farbe und krystallisiren fast alle. Ihr Geschmack ist bitter und unangenehm; sie liefern Morphinniederschläge durch Zusatz von kohlensauren Alkalien und von Ammoniak. Man muß keinen Überschuß von dieser Base anwenden, wenn die Auflösungen sehr verdünnt sind; außerdem wird das Morphin aufgelöst und erscheint erst dann wieder, wenn man das Ammoniak durch Aufkochen aus der Flüssigkeit vertreibt. Tannin und Gallapfelaußguß fällen sie alle weiß. Der Niederschlag wird von Essigsäure aufgelöst.

Schwefelsaures Morphin. Das schwefelsaure Morphin krystallisirt in Nadeln: es ist löslich in ungefähr zwei Theilen Wasser. Nach Liebig enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	75,38
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,49
4 At. Hydratwasser	224,95	4,71
8 At. Krystallisationswasser	449,91	9,42
	<hr/> 4776,34	<hr/> 100,00

Es verliert bei 120° diese acht Atome Krystallisationswasser, behält aber das Hydratwasser.

Man erhält ein Doppelsulfat von Morphin, indem man dem neutralen Sulfat eine angemessene Menge Säure zusetzt und den Überschuß davon mittels Aether entfernt, welcher das Doppelsulfat nicht auflöst.

Salpetersaures Morphin. Um es zu erhalten, muß man das Morphin mit sehr verdünnter Salpetersäure behandeln: es krystallisirt beim Abdampfen in sternförmigen Gruppen und löst sich in dem anderthalbfachen Gewichte Wassers auf.

Essigsaures Morphin. Dieses Salz krystallisirt schwer. Es giebt beim freiwilligen Verdunsten Nadeln, welche sich in Büschel vereinigen. Während der Verdunstung verliert es einen Theil seiner Säure. Es scheint, daß es dieselbe von freien Stücken verlieren kann, selbst wenn es krystallisirt ist. Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist folglich nothwendigerweise verschieden, je nach seinem veränderten Zustande, wegen des großen Unterschiedes der Löslichkeit, welcher zwischen dem essigsauren Salze stattfindet, daß sich leicht im Wasser löst und zwischen dem Morphin, welches in dieser Flüssigkeit beinahe unlöslich ist. Jedoch wird dieses Salz in der Medicin vorzugsweise vor allen andern angewendet. *)

Salzsaures Morphin. Es krystallisirt in Nadeln oder in federartigen Krystallen. Es erfordert sein 10 bis 20 faches Gewicht Wasser, um sich aufzulösen, und wenn man dieses verdampft, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten. Man bereitet es, indem man die flüssige Salzsäure mit Morphin sättigt.

Noch erhält man es, indem man einen Strom von trocknem Salzsäuregas auf getrocknetes Morphin leitet. Auf diese Art bereitet, enthält es:

1 Mt. Morphin	3600,32	88,7
1 Mt. Salzsäure	455,11	11,3
	4055,46	100,0

*) Eben so zweckmäßig ist es aber auch nothig, eine bestimmte Vorschrift zu seiner Bereitung zu geben. Hr. Kulla, Fabrikant chem. Produkte in Wien, theilt es folgendermaßen mit (Baumg. Zeitschr. f. Pharm. etc. B. 63): Reines Morphin wird zerrieben, mit Essigsäure von 1,067 sp. Gew. im fließendem Bese abgerührt, in warmer Luft auf einer flachen Schale getrocknet, dann zerrieben und im Falle einer unvollkommenen Sättigung bei überschüssigem Morphin mit wenig Essigsäure dieses Verfahren nochmals wiederholt, wodurch ein blendend weißes Pulver erhält.

Will man dieses Salz sehr rein und schnell krystallisirt haben, so wägt man reines Morphin mit seiner 5-fachen Menge Alkohol von 0,796 Gew. in einem Glascolben zum Erden und setzt so viel concentrirte Essigsäure nach und nach zu, bis alles aufgelöst ist und die Flüssigkeit wenig sauer reagirt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt und mit dem flachen Kol. weiter übergehen. Nach Verlauf einiger Zeit entzieht der Retorte den Alkohol, nimmt zugleich die ebenfalls überschüssige Essigsäure auf während das essigsaure Morphin sich in kleinen Krystallen am Boden des Glases absetzt.

D. Ueberl.

Chlorsaures Morphin. Dieses Salz wird bereitet, indem man das Morphin mit Chlorsäure sättigt. Es krystallisirt in langen, sehr dünnen Prismen; die Hitze zersetzt es schnell, indem ein Rückstand übrig bleibt, welcher sich aufbläht und sich verkohlt. Die Salpetersäure färbt es gelb und nicht roth, wie dies mit den andern Morphinsalzen der Fall ist.

Das saure phosphorsaure Morphin krystallisirt in Würfeln; das melonsaure ist nicht krystallisirt erhalten worden. Letzteres Salz würde jedoch eine aufmerksame Untersuchung verdienen, da es scheint, daß das Morphin in dieser Gestalt im Opium enthalten ist.

Die übrigen Salze sind nicht untersucht worden, und überhaupt sind die Kenntnisse, welche man über das Morphin und seine Verbindungen besitzt, weit davon entfernt, vollständig zu seyn.

Pelletier hat bekannt gemacht, daß im Opium ein Stoff enthalten sey, welchen er Paramorphin nennt. Wir wissen, daß er diesen neuen Stoff fortwährend als einen besondern betrachtet, und daß er sich vorgenommen hat, ihn bald näher kennen zu lernen *).

Codein.

Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 259.

3347. Das Codein ist 1832 von Robiquet entdeckt worden, bei Gelegenheit der Prüfung, welcher dieser geschickte Chemiker das neu von Robertson vorgeschlagene Verfahren zur Bereitung des Morphins unterwarf. Dieses Verfahren besteht darin, daß man, wie gewöhnlich, das Opium in Wasser maceriren läßt, die Auflösung zu gehöriger Consistenz bringt und sie mittelst Chlorcalcium zersetzt: es bildet sich melonsaurer Kalk, welcher sich niederschlägt, und salzsaures Morphin und Codein, die aufgelöst zurückbleiben.

Man engt die Flüssigkeit ein, um diese Salze zum Krystallisiren zu bringen, und wiederholt die Krystallisationen, um

*) Dicks ist in letzterer Zeit auch geschehen. G. die Zusätze zu diesem Kapitel.
D. Uebers.

sie vollkommen weiß zu erhalten. Man zerlegt hierauf das saßsaure Morphin durch Ammoniak, um das Morphin für sich darzustellen. Robiquet extrahirt das Codein aus den Mutterlaugen, die nach der Fällung des Morphins zurückbleiben.

Um es abzuscheiden, concentrirt man diese Laugen und erhält dadurch eine krystallinische Masse, welche man unter die Presse bringt und mit siedendem Wasser behandelt. Es löst sich nur ein Theil und setzt sich beim Erkalten in kleinen, seidenartigen und warzenförmigen, vollkommen weißen Eßscheln ab.

Man behandelt diese Krystalle mit einer Lösung von caustischem Kali. Es setzt sich ein pulverförmiges Codeinhydrat ab, welches man mit einer geringen Menge kalten Wassers auswäscht, sodann trocknet und zuletzt mit kochendem Aether behandelt. Der Aether löst einen Theil von dieser pulverförmigen Materie auf, und die Auflösung liefert durch freiwillige Verdunstung kleine strahlige, harte und durchscheinende Plättchen, und nach längerer Zeit einen beinahe syrupähnlichen Rückstand. Zudem man zu diesem letzteren etwas Wasser fügt, fällt man unmittelbar eine Menge sehr weißer Nadeln, welche man mit ein wenig Wasser auswäscht, nachdem man sie auf ein Filtrum gebracht hat; diese getrockneten Krystalle stellen das reine Codein dar.

Pelletier hat sich überzeugt, daß die bei dem von Serüerner angegebenen Verfahren erhaltenen Mutterlaugen Codein enthalten.

Aus hundert Pfunden Opium erhält man sechs Unzen Codein.

Das auf einem Platinbleche der Hitze angesetzt Codein verbrennt mit Flamme; in einer Röhre erhitzt, geräth es bei ungefähr 150° ins Schmelzen und wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; in Wasser aufgelöst, zeigt es eine sehr merkwürdige Alkalescenz, selbst in der Kälte. Es ist viel löslicher, als die bereits untersuchten Alkalorbe.

Tausend Theile Wasser lösen davon 12,6 Theile bei 15°, 37 Theile bei 43° und 58,8 Theile bei 100° C.

Wenn man dem siedenden Wasser mehr Codein zusetzt, als es lösen kann, so zerfließt der Überschuss und bildet, eben

wie das Meconin, eine ölichte Lage auf dem Boden des Gefäßes; diese wässerige Lösung liefert bei einem gehörig ge-
 iteten Erkalten durchscheinende und völlig bestimmte Kry-
 alle. Das Codein ist unlöslich in den alkalischen Auflösun-
 en; es verbindet sich mit den Säuren und bildet bestimmte
 salze; das Nitrat besonders krystallisirt mit der größten Leich-
 gkeit. Die Galläpfelstinctur veranlaßt einen reichlichen Nie-
 rschlag in den Codeinauflösungen. Es unterscheidet sich von
 m Morphin dadurch, daß die Salpetersäure es nicht roth
 rbt und daß es durch das Eisenperchlorür nicht blau wird.

Es enthält, im trocknen Zustande, nach Robiquet:

62 At. Kohlenstoff	2372,12	72,0
40 At. Wasserstoff	250,00	7,5
2 At. Stickstoff	177,02	5,4
5 At. Sauerstoff	500,00	15,1
	<hr/>	
	3299,14	100,0

Das krystallisirte Codein stellt ein Hydrat dar, ge-
 det aus:

1 At. Codein .	3299,14	93,2
4 At. Wasser .	225,00	6,8
	<hr/>	
	3524,14	100,0

Diese Krystalle verlieren ihr Wasser durch die Hitze.

Das salzsaure Codein, das einzige unter den Sal-
 z dieser Base, das untersucht worden ist, enthält:

1 At. Codein	3299,14	86,2
1 At. Salzsäure	455,14	13,8
	<hr/>	
	3754,28	100,0

W. Gregory hat die Wirkung untersucht, welche das sal-
 zsaure Codein auf den thierischen Organismus ausübt,
 id hat beobachtet, daß in Dosen von 4 oder 6 Gran es eine gei-
 ge Aufregung hervorbringt, ähnlich jener, welche die berau-
 enden Flüssigkeiten veranlassen, begleitet von einem Jucken,
 elches sich über den ganzen Körper verbreitet. Nach Ver-
 uf von einigen Stunden folgt auf diesen Zustand eine un-
 genehme Abspannung mit Ekel und zuweilen mit Erbrechen.
 unkel hat bemerkt, daß das Codein viel von seiner Wirk-
 mkeit auf den Organismus verliert, wenn es mit Säuren
 rbunden ist.

N a r k o t i n.

Syn. Derosne'sches Salz; Opian.

Derosne, Ann. de chim. B. 45. S. 257. — Robiquet, Ann. de chim. et de phys. B. 5, S. 275 u. B. 51, S. 275. — Yvrtz, Vogg. Annal., B. 21, S. 29. — Derselbe, Ann. d. Chem. B. 6. S. 35.

5543. Das Narkotin wurde 1803 von Derosne aufgefunden; aber die Natur dieses Stoffes, welchen man zu dem Namen Derosne'sches Salz bezeichnete, wurde lange Zeit verkannt. Sertürner betrachtete es als melensaures Morphin, und von Derosne war es mit dem Morphin selbst verwechselt worden. Robiquet bewies im Jahr 1817, daß diese beiden Alkalien nebeneinander im Opium existiren und daß sie mit bestimmt verschiedenen Eigenschaften begabt seyen.

Das Narkotin besitzt nicht, wie die vorigen Stoffe, die Eigenschaft, die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapier wiederherzustellen; da es indessen sich mit den Säuren verbindet und krystallisirbare Salze bildet, muß man es dennoch den vegetabilischen Basen anreihen.

Das Narkotin wird im Allgemeinen mittelst der verschiedenen Proceße erhalten, welche, als zur Bereitung des Morphins dienend, beschrieben worden sind: es findet sich gewöhnlich mit dieser letztern Substanz gefällt, und es war bereits die Rede von den Mitteln, welche man anwenden kann, es davon zu trennen.

Man kann es außerdem, nach Robiquet, direct aus dem Opium erhalten, wenn man jenen Stoff mit rectificirtem Schwefeläther behandelt. Man weiß, daß wirklich das Narkotin im Aether löslich ist und daß diese Eigenschaft oft benützt wird, um dieses Alkali vom Morphin zu trennen.

Wenn das reine Narkotin in kochendem Aether oder Alkohol aufgelöst wird, so setzt es sich beim Erkalten in farblosen Krystallen, die gewöhnlich voluminöser sind, als jene des Morphins, oder in glänzenden Splintern ab. Es geräth bei einer wenig erhöhten Temperatur ins Schmelzen, verliert Wasser und krystallisirt, indem es sich abkühlt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. So

Aether und in den fetten Oelen löst es sich leicht auf. Es hat nicht, wie das Morphin, einen bitteren Geschmack und bringt mit den Eisenperoxydsalzen keine blaue Farbe hervor.

Nach Liebig ist das Narkotin zusammengesetzt aus:

80 At. Kohlenstoff	3057,48	oder vielmehr 65,67
40 At. Wasserstoff	249,59	5,32
2 At. Stickstoff	177,03	3,78
12 At. Sauerstoff	1200,00	25,63
	<u>4684,10</u>	<u>100,00</u>

Hundert Theile Narkotin verbinden sich mit 9,52 trockner Salzsäure, woraus als Atomgewicht 4799 sich ergibt, was mit der von der Analyse gelieferten Zahl hinlänglich übereinstimmt.

Die Narkotinsalze sind wenig untersucht worden. Man erhält sie, indem man in den verdünnten Säuren so viel Narkotin auflöst, als sie aufnehmen können, und die Auflösung abdampft. Sie sind bitterer als die Morphinsalze und röthen das Lakmuspapier.

Das salzsaure Narkotin ist sehr löslich: man gelangt, nach Robiquet, dennoch dahin, es krystallisirt zu erhalten, wenn man in der Trockenkammer eine zur Syrupconsistenz concentrirte Solution dieses Salzes stehen läßt. Es bilden sich darin nach Verlauf einer gewissen Zeit strahlige Gruppen, welche mehr und mehr an Ausdehnung zunehmen und endlich das Gefäß in Gestalt einer undurchsichtigen, aus sehr feinen und dichtgedrängten Nadeln bestehenden Masse einnehmen. Durch Austrocknen nimmt diese Masse eine bedeutende Härte an und erlangt Halbdurchsichtigkeit. Man erhält viel deutlicher ausgebildete Krystalle, wenn man das in Wasser gelöste salzsaure Narkotin zur Trockne abdampft und es wieder mit siedendem Alkohol behandelt, welcher es beim Erkalten als eine krystallisirte Masse sich absetzen läßt. Dieses Salz enthält:

1 At. Narkotin	4684,10	91,1
1 At. Salzsäure	455,14	8,9
	<u>5139,24</u>	<u>100,0</u>

Die verdünnte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Narkotin und giebt ein Sulfat, welches man krystallisirt erhalten kann.

dert, um sich aufzulösen, 230 Theile kochendes Wasser und 875 Theile Wasser von einer Temperatur von 14 Grad. Es schmilzt bei ungefähr 92° und erstarrt zu einer weißen, durchsichtigen Masse von krystallinischem Ansehen. Bei 110° wird es gelb, und bei noch höherer Temperatur zerfällt es sich; es ist schmelzbarer als das Morphin und das Narfotin.

Die concentrirten Mineralsäuren wirken mit vieler Festigkeit auf das Narcein und verändern es gänzlich. Die nämlichen Säuren, mit Wasser verdünnt, verbinden sich mit ihm, und einige bringen bemerkenswerthe Erscheinungen hervor. Die Salzsäure z. B., mit dem dritten Theil ihres Gewichtes Wasser verdünnt, giebt dem Narcein, im Augenblick wo sie damit in Berührung kommt, eine mehr oder weniger tief azurblaue Farbe, von beträchtlichem Glanz. Wenn man Wasser genug hinzusetzt, um die Verbindung zu lösen, so erhält man eine ganz farblose Lösung. Bevor sie verschwindet, geht die blaue Farbe in Violett-Rosa über. Diese Färbung zeigt sich nicht immer, besonders wenn das Wasser, worin man die blauen Krystalle löst, nicht sauer ist; aber wenn man die farblose Lösung langsam abdampfen läßt, so erhält man eine rosa-violette Kruste, die außen sich blau färbt, wenn nicht zu viel Säure in der Flüssigkeit ist. Bei einem Ueberschuß von Säure ist die Farbe gelb und die Materie wird verändert. Indem man mittels Calciumchlorid das Wasser vom farblosen Narceinhydrochlorat absorbiren läßt, stellt man diese rosenfarbenen, violetten und blauen Färbungen wieder her. Indem das Narcein diese Färbungen hervorbringt, hat es außerdem keine Veränderung erlitten; denn wenn man die Lösung mit einem Alkali behandelt, schlägt es sich aus der salzigen Verbindung mit allen seinen bekannten Eigenschaften nieder. Diese Erscheinungen haben, wie man sieht, einige Aehnlichkeit mit jenen, die das Kobaltchlorur hervorbringt.

Die verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure bringen die nämlichen Erscheinungen hervor, wie die Salzsäure. Die concentrirte Salpetersäure zerfällt das Narcein und wandelt es in Sauerfleesäure um.

Das Narcein enthält nach Pelletier:

Kohlenstoff	. 54,73
Wasserstoff	. 6,52
Stickstoff	. 4,33
Sauerstoff	. 34,42
	<hr/> 100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64} H^{40} Az^3 O^{16}$ übereinstimmt.

Meconin.

Dublan c d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendas. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublan c d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzterem verdankt man, was man Positives von diesem Stoffe weiß.

Er unterscheidet sich dadurch von den vegetabilischen Alkalien, daß er keinen Stickstoff enthält.

Um ihn zu bereiten, schneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Wasser, bis das Wasser sich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Lösungen und dampft sie bis zur Consistenz von 8° nach Baumé's Aräometer ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Wassers verdünnt ist, hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der sich bildende Niederschlag ist sehr zusammengesetzt; er enthält viel Morphin und wenig Nar-
kotin. Man scheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäscht man ihn aus, bis das letzte Waschwasser fast ohne Farbe ist.

Nachdem diese Waschwässer und die Flüssigkeiten, worin sich der Bodensatz gebildet hat, vereinigt sind, verdampft man sie bei einer gelinden Hitze bis zur Sympesconsistenz und läßt sie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte stehen. Nach Verlauf dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit eine Menge körniger Krystalle, welche man von der Mutterlauge trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man sie vorher unter die Presse gebracht

Die Masse, welche man erhält, ist von bräunlicher Farbe, bisweilen salb. Sie enthält, unabhängig von dem Mekonin, einige andere Substanzen und besonders Narcein. Um das Mekonin daraus zu gewinnen, behandelt man sie mit siedendem Alkohol von 36°, bis dieses Lösungsmittel keine Wirkung mehr zu haben scheint. Man vereinigt die weingeistigen Flüssigkeiten und destillirt sie, bis sie ungefähr auf ein Drittel reducirt sind. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz, welcher das Mekonin enthält. Man preßt die erhaltenen Krystalle aus und concentrirt die Mutterlauge von Neuem, welche auf diese Art neue Krystalle von unceinem Mekonin liefern.

Um diese Produkte zu reinigen, löst man sie in siedendem Wasser auf, fügt Thierkohle hinzu und filtrirt. Die Krystalle, welche sich absetzen, sind beinahe weiß, enthalten aber noch Narcein. Man behandelt sie mit Schwefeläther, welcher nur das Mekonin auflöst; letzteres krystallisirt im Zustande vollkommener Reinheit durch freiwillige Verdunstung der Lösung. Der Rückstand besteht in beinahe reinem Narcein.

Das Mekonin ist nicht ganz in den ammoniakalischen Flüssigkeiten enthalten, die über dem Morphin schwimmen; es schlägt sich zuweilen gleichzeitig mit diesem nieder. Man kann sich seiner durch wiederholtes Auswaschen bemächtigen.

3352. Man kann diese beiden Stoffe mit Leichtigkeit trennen, ohne den Gang zu unterbrechen, welchen man befolgt, um das Morphin zu erhalten. Man erschöpft nämlich den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mittels siedenden Alkohols von 36° und stellt die Auflösungen an einen kühlen Ort. Das Morphin krystallisirt mit einer gewissen Menge Narlotin verbunden. Das Mekonin bleibt in der Flüssigkeit zurück; man destillirt letztere bis zur Hälfte, um noch viel Morphin davon zu trennen, welches man mit dem ersten vereinigt. Den zurückbleibenden Alkohol mindert man in gleicher Weise von Neuem und unterwirft den Rückstand einer dritten und bisweilen selbst einer vierten Krystallisation; man erhält braune Krystalle, die man mit Schwefeläther behandelt, welcher das Mekonin und das Narlotin auflöst. Man verdampft den Aether und behandelt das von ihm

Meconin.

771

Kohlenstoff	. 54,73
Wasserstoff	. 6,52
Stickstoff	. 4,33
Sauerstoff	. 34,42
	<hr/> 100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64}H^{40}Az^2O^{16}$ übereinstimmt.

Meconin.

Dublan c d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendaf. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublan c d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzterem verdankt man, was man Positives von diesem Stoffe weiß.

Er unterscheidet sich dadurch von den vegetabilischen Alkalien, daß er keinen Stickstoff enthält.

Um ihn zu bereiten, schneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Wasser, bis das Wasser sich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Lösungen und dampft sie bis zur Consistenz von 8° nach Baumé's Aräometer ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Wassers verdünnt ist, hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der sich bildende Niederschlag ist sehr zusammengesetzt; er enthält viel Morphin und wenig Narkotin. Man scheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäscht man ihn aus, bis das letzte Waschwasser fast ohne Farbe ist.

Nachdem diese Waschwässer und die Flüssigkeiten, worin sich der Bodensatz gebildet hat, vereinigt sind, verdampft man sie bei einer gelinden Hitze bis zur Syrupconsistenz und läßt sie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte stehn. Nach Verlauf dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit eine Menge körniger Krystalle, welche man von der Mutterlange trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man sie vorher unter die Presse gebracht hat.

schon durch Zersetzen, in der schwachen Säure nicht mehr löslich. Auch ist die flüchtige Flüssigkeit in der Wärme, nach dem Erhitzen wieder grün und lässt sich durch Kochen mit Wasser einen neuen Niederschlag.

Die so erhaltene essigsaure Mutter ist eine concentrirte Schwefelsäure, welche sie grün färbt, in Folge einer gelbes Hitzeloch; in Wasser ist es unlöslich und lässt sich dagegen leicht in Mischel mit Schwefelsäure auflösen, welcher es dunkel rothbraun färbt.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt die concentrirte Salpetersäure das veränderte Melonin auflösen, und die Lösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Jedem, wenn sie o. kocht, entwickelt die Säure ohne Entweichen des Salpeters und es bilden sich gelbliche Krystalle, die, geringe, in so stalt langer vierseitiger Prismen mit quadratischer Basis erscheinen. Dies ist ein neues Product, welches auch untersucht werden ist.

Das Chlor zerlegt gleichfalls das gelblichste Melonin und färbt es blutroth. Beim Erkalten verliert die Färbung an ihrer Intensität, und die Masse zerfällt in nadelförmige, dichtgebrängten Krystallen. Um die Art der Veränderung so zu beurtheilen zu können, welche das Melonin bei diesen verschiedenen Versuchen erfahren hat, bedürfte es neuer Untersuchungen. Couerbe hat einige nähere Angaben über diesen Gegenstand geliefert, welche wir hier nicht anführen wollen, da seine Versuche mit allzu kleinen Quantitäten des Stoffes angestellt worden sind.

Nach Couerbe enthält das Melonin $C^{10}H^8O^4$, nämlich:

Kohlenstoff	60.23
Wasserstoff	4.74
Sauerstoff	35.03
	<hr/> 100.00

Delphinin.

Lassaigue u. Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 378. — Brandes, Schweigger's Journ. XXV, 369. — Feneulle, Journ. de Pharm. IX, 4. — Couerbe, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 359.

verbliebene Restbium mit siedendem Wasser und Thierkohle; das Wasser löst nur das Mekonin, das man krystallisiren läßt und von Neuem mit Aether auszieht, um es in den Zustand absoluter Reinheit zu versetzen.

Das Opium liefert im Allgemeinen nur eine sehr geringe Menge Mekonin; auch muß man wenigstens zwölf Pfund Opium behandeln, um eine erhebliche Quantität desselben zu erhalten. Wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht, kann man eine halbe Gramme davon auf ein Kilogramm Opium erhalten. Dasjenige Opium, welches zur Bereitung desselben am geeignetsten scheint, ist das im Handel unter dem Namen Opium von Smyrna vorkommende. Es giebt Varietäten von Opium, welche fast gar keines liefern.

3353. Das Mekonin ist ganz weiß, ohne Geruch, von anfangs unmerklichem, bald sehr merklich scharfem Geschmack; es ist gleichzeitig in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich und krystallisirt sehr gut in einer wie in der anderen dieser Flüssigkeiten. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit diedrischer Endigung.

Einer Temperatur von 90° C. ausgesetzt, geräth das Mekonin ins Schmelzen und verwandelt sich in eine farblose, völlig klare Flüssigkeit. Bei 155° destillirt es ohne Veränderung über, und beim Erkalten geseht es zu einer weißen Masse, welche das Ansehen des Fettes darbietet.

Im Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich; in der Wärme aber ist es darin sehr löslich; denn es erfordert 265 Theile kalten Wassers, um sich aufzulösen, und nur 18 Theile siedenden Wassers.

Die mit dem vierten Theile oder der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Mekonin in der Kälte auf; die Auflösung ist klar und farblos; wenn man sie sehr gelind erhitzt, so wird das Mekonin verändert; es bilden sich grünliche Streifen und bald erscheint die Flüssigkeit schön dunkelgrün. Wenn man alsdann Alkohol in die Flüssigkeit gießt, wird sie rosenfarben. Verjagt man den Alkohol durch Wärme, so erscheint die grüne Farbe wieder. Wenn man der grünen Flüssigkeit Wasser zusetzt, so fällt man dadurch augenblicklich eine braune flockichte Materie, welche sich,

Ische. Man filtrirt die Flüssigkeit und verdunstet sie, um das Delphinin zu erhalten. In diesem Zustande ist es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Steinhallener Lauge gibt 33 bis 60 Gran dergleichen rehes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löst man es in Wasser auf, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt die Auflösung und gießt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichtes einer verdünnten Salpetersäure hinzu. Auf diese Weise fällt von daraus eine rothe oder schwarze, harzichte Materie und die sehr sauer gewordene Flüssigkeit verliert alle Härte. Man fügt so lange Säure hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das schwefelsaure Salz muß mit Wasser in hinreichend großer Menge verdünnt seyn; außerdem würde das Harz, indem es sich niederschlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die harzichte Materie auf den Boden des Glases gesetzt. Man decantirt die Flüssigkeit und zersezt das schwefelsaure Delphinin, welches sie enthält, mittels verdünnter Kalilösung. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 40° wieder vergenommen; wenn die Flüssigkeit filtrirt und destillirt ist, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzigtem Ansehen. Man behandelt sie mit siedendem Wasser, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man sie mit Aether aus, der das reine Delphinin löst, das man dann durch Abdampfen scheidet. Der im Aether unlösliche Rückstand besitzt eine sehr große Schärfe; es ist dies das Staphysain, wovon bald die Rede seyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, digeriren, fällt die saure Flüssigkeit durch ein Alkali oder durch Magnesia und läßt den gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Alkohol siedend, welcher das Delphinin löst. Um dasselbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle siedend zu lassen und es durch Ammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöst und durch Abdampfen

3354. Das Delphinin ist 1819 von Cassaigne und Geneulle in den Stephankörnern (*Dolphinium Staphysagria*) entdeckt worden. Ungefähr um dieselbe Zeit wurde es in Deutschland von Brandes erhalten.

a. Das Verfahren von Cassaigne und Geneulle besteht darin, die gestoßenen Körner mit Wasser zu behandeln, die filtrirten Flüssigkeiten einzuzengen und sie zuvörderst mit neutralem, sodann mit basisch-essigsaurem Blei zu behandeln.

Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft zur Trockne. Während der Concentration der Flüssigkeit trennt sich eine braune Substanz davon, die beim Erkalten zerbrechlich wie Harz wird und welche man mittels Wassers auswäscht, bis diese Flüssigkeit aufhört, sich zu zersetzen.

Man läßt diese Substanz in einer hinreichenden Quantität Wasser mit Magnesia sieden, sammelt den Niederschlag auf ein Filtrum, sodann behandelt man ihn mit Alkohol von 40°. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit erhält man eine weiße Substanz von pulverförmigem Ansehen, die hin und wieder einige krystallinische Punkte zeigt; dies ist das noch unreine Delphinin. Dieses Verfahren ist wenig ergiebig.

b. Conerbe gibt eine andre Methode an. Man stampft den Samen, um ihn zu einem Teig zu machen, und erschöpft ihn mit siedendem Alkohol von 36°, den man sodann der Destillation unterwirft.

Man erhält ein Extract von schwärzlichrother Farbe, fettiger und sehr scharfer Beschaffenheit. Man läßt dasselbe mit Wasser sieden, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, bis sich dieses nicht mehr merklich färbt, oder besser, bis ein in die Flüssigkeit gebrachtes mineralisches Alkali keinen Niederschlag mehr giebt. Durch dieses Mittel erhält man alles Delphinin im Zustande eines unreinen Sulfates, und scheidet eine große Menge Fettigkeit ab, welche man zurückläßt. Indem man in das unreine, schwefelsaure Delphinin eine Lösung von Kali oder Ammoniak gießt, fällt man jene Base daraus. Man behandelt sie mit siedendem Alkohol und Thier-

kohle. Man filtrirt die Flüssigkeit und verdampft sie, um das Delphinin zu erhalten. In diesem Zustande ist es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Stephanskörner kann 55 bis 60 Gran dergleichen rohes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löst man es in Wasser auf, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt die Auflösung und gießt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu. Auf diese Weise fällt man daraus eine rothe oder schwarze, harzichte Materie und die sehr sauer gewordene Flüssigkeit verliert alle Farbe. Man fügt so lange Säure hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das schwefelsaure Salz muß mit Wasser in hinreichend großer Menge verdünnt seyn; außerdem würde das Harz, indem es sich niederschlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die harzichte Materie auf den Boden des Glases gesetzt. Man decantirt die Flüssigkeit und zersezt das schwefelsaure Delphinin, welches sie enthält, mittels verdünnter Kalilösung. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 40° wieder vorgenommen; wenn die Flüssigkeit filtrirt und destillirt ist, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzigtem Ansehen. Man behandelt sie mit siedendem Wasser, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man sie mit Aether aus, der das reine Delphinin löst, das man dann durch Abdampfen scheidet. Der im Aether unlösliche Rückstand besitzt eine sehr große Schärfe; es ist dies das Staphysain, wovon bald die Rede seyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, digeriren, fällt die saure Flüssigkeit durch ein Alkali oder durch Magnesia und läßt den gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Alkohol kochen, welcher das Delphinin löst. Um dasselbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle kochen zu lassen und es durch Ammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöst und durch Abdampfen

wieder gesammelt, erscheint es als ein krystallinisches Pulver, welches beim Abtrocknen undurchsichtig wird.

3355. Das Delphinin, wenn es rein ist, riecht etwas nach Ambra; es ist fest, löslich in Aether und noch besser in Alkohol, kaum löslich im Wasser von allen Temperaturen. Sein Geschmack ist unerträglich wegen seiner Schärfe, welche die Kehle angreift und lange fortbesteht; es krystallisirt nicht. Bei 120° C. geräth es ins Schmelzen. Eine stärkere Hitze zersezt und verkohlt es.

Die verdünnten Säuren lösen es, ohne es zu verändern. Concentrirt, zersetzen sie es. Die Schwefelsäure färbt es anfangs roth, dann verkohlt sie es. Die Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur nicht sonderlich gut auf; aber in der Wärme wirkt sie zerstörend darauf ein und verwandelt es in ein bittres und saures Harz.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150 oder 160° greift es dasselbe lebhaft an, färbt es grün, sodann dunkelbraun und macht es ausnehmend zerreiblich. Es bildet sich Salzsäure, und die Masse, die in Alkohol löslich war, bleibt es nur noch theilweise; der Aether löst einen andern Theil von dieser Materie auf; endlich bleibt ein pulverichter Rückstand von dunkel castanienbrauner Farbe.

Nach Couerbe ist das reine Delphinin zusammengesetzt aus

54 At. Kohlenstoff	2063,82	77,00
38 At. Wasserstoff	237,12	8,89
2 At. Stickstoff	177,03	6,61
2 At. Sauerstoff	200,00	7,50
	<hr/> 2677,97	<hr/> 100,00

Das reine in Alkohol gelöste Delphinin färbt den Beilschensyrup grün und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es bildet mit den Säuren Salze, die im Allgemeinen sehr löslich sind und einen außerordentlich bittern und scharfen Geschmack besitzen. Diese Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht worden.

3356. Schwefelsaure Delphininsalze. Nach Feneulle giebt es deren zwei: ein neutrales Salz und ein

Staphysain.

Das Salz, welches um die Hälfte weniger Schwefel enthält.

Wenn man das Delphinin mittels Schwefelsäure kocht und das Salz an freier Luft abdampft, so erhält man eine durchscheinende, harte, gummiähnliche Masse, die sich in Wasser und im Alkohol mit Leichtigkeit löst. Die Lösung hat einen bitteren, hintennach sehr scharfen Geschmack. Das Gefühl von Schärfe, welches sich der Zunge und den Lippen mittheilt, dauert mehrere Stunden.

Salpetersaures Delphinin. Das mit schwacher Salpetersäure gesättigte Delphinin giebt eine farblose Auflösung: indem man sie concentrirt, nimmt sie eine gelbe Farbe an; wenn es trocken ist, zeigt es die nämliche Farbe und ein krystallinisches Ansehen.

Das salzsaure Delphinin ist zerfließlich. Das sauerkleeesaure erscheint in Gestalt weißer Blätter und besitzt, wie die übrigen Salze, einen sehr scharfen Geschmack.

Staphysain.

3357. Das Staphysain ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur, etwas gelblich; ins Schmelzen geräth es bei 200° C. Bei einer höheren Temperatur zerfällt es sich, läßt viel Kohle zurück und entwickelt ammoniakalische Produkte.

Die Salpetersäure wandelt es, unter dem Einflusse der Hitze, in ein bitteres, saures Harz um. Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150° verändert es dasselbe, färbt es dunkler, macht es sehr zerbrechlich und benimmt ihm seinen scharfen Geschmack; das Produkt ist theilweise löslich in Aether und in Alkohol und die Flüssigkeit besitzt durchaus keine Schärfe mehr.

Die verdünnten Säuren lösen es nach Art der organischen Alkalien auf, aber ohne wahre salzige Verbindungen damit zu geben. Das Wasser löst einige Tausendtheile dieses Stoffes auf, und erlangt dadurch einen scharfen Geschmack.

Nach Couerbe enthält es $C^{14}H^{10}Az^2O^4$, wonach es sich den organischen Basen nähert.

Veratrin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XIV, — Meißner, Schweigger's Journ. XXV, 377. — Pelletier Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Couerbe, L. D. LII, 352.

3358. Das Veratrin (Vératrine) ist 1819 von Pelletier und Caventou und fast zu derselben Zeit in Deutschland von Meißner entdeckt worden. Es findet sich in der weißen Rießwurz (*Veratrum album*), im Sabadillsamen (*Verum Sabadilla*) und wahrscheinlich in mehreren andern Pflanzungen aus diesem Geschlechte.

Pelletier und Caventou behandeln den Sabadillsamen, um das Veratrin daraus darzustellen, mit Schwefelsäure, welcher eine fettige Materie, eine krystallisirbare flüchtige Säure und verschiedene andere Stoffe auflöst. Sie nehmen darauf den Rückstand mit siedendem Alkohol vor und erhalten dunkelbraun gefärbte Tinkturen, welche man filtrirt und durch Abdampfen zur Extractconsistenz bringt.

Man behandelt diesen Rückstand abermals mit kaltem Wasser, das alles löst, ausgenommen eine geringe Menge fetter Materie, die man durch Filtriren absondert. Wenn die Lösung langsam abgedampft und von Neuem filtrirt ist, färbt man mit neutralem, essigsaurem Blei in dieselbe, welches einen reichlichen, gelben Niederschlag hervorbringt; die Flüssigkeit wird beinahe farblos. Wenn letztere von dem Niederschlag getrennt ist, so leitet man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hinein, um das im Ueberschuß darin enthaltene Blei zu fällen. Ist die Flüssigkeit abermals filtrirt und abgedampft, so behandelt man sie mit Magnesia.

Der Magnesianiederschlag wird mit kochendem Alkohol ausgeschöpft. Indem man diesen abdestillirt, erhält man eine körnig-förmige Substanz, die anfangs gelblich ist, aber durch wiederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Wasser vollkommen weiß werden kann. Diese weiße Materie ist das unreine Veratrin.

Couerbe hat den Sabadillsamen der Behandlung unterworfen, welche bei der Bereitung des Delphinins beschrieben

den worden ist. Das Veratrin wird alledann ohne Schwirigkeit erhalten, und jedes Pfund Sabadill samen liefert eine Drachme rohes Veratrin.

3350. Das nach diesen Methoden erhaltene Veratrin erscheint in Gestalt eines gelben, zerbrechlichen und schwerbaren Harzes; zertheilt, erscheint es weiß; aber es ist weit entfernt, rein zu seyn, denn wenn man es auflöst, sey es in Alkohol oder in gesäuertem Wasser, so färbt es die Auflösungen stark gelb. Um es zu reinigen, löst man es in sehr schwacher Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser und behandelt das schwefelsaure Veratrin, wie man es in diesem Zustand erhält, mit einigen Tropfen Salpetersäure, welche einen reichlichen schwarzen und pechartigen Niederschlag veranlaßt. Indem man die Flüssigkeit decantirt und sie mit verdünnter Kalilösung zersezt, erhält man eine alkalische Materie; es reicht hin, diese mit kaltem Wasser zu waschen und mit kochendem Alkohol von 40° wieder vorzunehmen, um sie von allen unorganischen Salzen zu befreien.

Aber also gewonnenes Veratrin ist dann noch nicht ganz rein und enthält wenigstens drei Substanzen, wovon eine fähig ist, zu krystallisiren. Um dieselben von einander zu trennen, behandelt man die erhaltene Masse mit siedendem Wasser; diese Flüssigkeit färbt sich gelb und löst zwei Substanzen auf. Die eine von ihnen, die krystallisirbar ist, sezt sich beim Erkalten ab, in Gestalt von sehr leicht rosa gefärbten Krystallen; es ist das Sabadillin; die Mutterlauge enthält nur noch Spuren dieses Stoffes. Aber sie enthält eine Substanz, die sich, in dem Maße als das Wasser sich concentrirt, in Form von ölichten Tröpfchen, die auf der Flüssigkeit schwimmen, ausscheidet; eine vollständige Abdampfung giebt diese harzichte Materie von röthlicher Farbe und sehr scharfem Geschmack: von Couörbe wird sie Sabadillin-Gummiharz genannt.

Nach dieser Behandlung mit Wasser wird das alkalische Extract wieder mit reinem Aether behandelt, bis diese Flüssigkeit nichts mehr angreift. Die der freien Luft ausge-sezten Lösungen geben eine fast weiße, dem Pech ähnliche

Substanz, die zerbrechlich wird, wenn man sie leicht im leeren Raume erwärmt. Sie ist das reine Veratrin.

Endlich wird der im Wasser und im Aether unlösliche Rückstand mit Alkohol wieder vorgenommen, welcher ihn löst, und beim Abdampfen ein eigenthümliches Harz (das Veratrinharz) zurückläßt, welches Couërbe Veratrin (*le vé-trin*) nennt, während er, und mit ihm mehrere Andere, das alkalische Alkaloid durch *la vératrine*, die Veratrine, bezeichnet.

3360. Im Zustande der Reinheit erscheint das Veratrin in Gestalt eines beinahe weißen und nicht krystallisirenden Harzes, das fest, zerbrechlich und bei einer Temperatur von 115° schmelzbar ist.

Dieser Stoff reagirt nach Art der Alkalien auf die getrocknete Lakmusinctur. Er verbindet sich mit den Säuren, sättigt sie und bildet mit mehreren von ihnen Salze, welche krystallisiren. Er ist beinahe unlöslich in Wasser; Alkohol und Aether sind seine besten Auflösungsmittel.

Das Veratrin hat keinen Geruch; aber auf die Nasenschleimhaut gebracht erregt es heftiges Niesen; eine unwägbare Menge ruft diese Wirkung in hohem Grade hervor. Sein Geschmack ist von ausnehmender Schärfe, aber ohne Vermischung von Bitterkeit. In sehr kleinen Dosen verursacht es fürchterliches Erbrechen, indem es die Schleimhäute reizt; einige Grane reichen hin, um den Tod herbeizuführen.

Das Veratrin enthält nach Couërbe

68 At. Kohlenstoff	2598,89	71,24
43 At. Wasserstoff	268,32	7,51
2 At. Stickstoff	177,03	4,85
6 At. Sauerstoff	600,00	16,39
	<hr/> 3644,22	<hr/> 100,00

Es bildet mit den Säuren Salze, die schwer krystallisiren; das Sulfat und das Hydrochlorat sind die einzigen, welche man in diesem Zustande erhalten hat.

Schwefelsaures Veratrin. Es bildet sich, indem man das Veratrin mit etwas Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden, zusammenreibt; die Masse geräth in Bewegung, verdickt sich und gewinnt ein schaumichtes Ansehen; man fügt alsdann etwas mehr Wasser hinzu und erhitzt es

im Wasserbad, um eine vollkommene Lösung zu erhalten. Aus letzterer krystallisiert das Sulfat durch freiwillige Verdunstung in langen, sehr dünnen Nadeln, welche vierseitige Prismen zu seyn scheinen. Wenn man dieses Salz erhitzt, so schmilzt es, verliert sein Krystallisationswasser und verkohlt sich, indem es weiße, mit schweflichter Säure gemengte Dämpfe entwickelt. Es ist, nach Couërbe, zusammengesetzt aus einem Atom Säure, einem Atom Base und vier Atomen Wasser, das es durch die Hitze verliert.

Chlorsaures Veratrin. Ist nicht krystallisiert erhalten worden. Es wird durch Abdampfen zu einer Schicht von gummiertem Ansehen und Bernsteinengeruch.

Jodsaures Veratrin. Es nimmt durch Austrocknen den Anschein einer gummierten Masse ohne krystallinische Form an.

Salzsaures Veratrin. Wenn man einen Strom von Salzsäuregas auf Veratrin leitet und die Masse in Wasser löst, oder besser, wenn man dieses Alkali mit Salzsäure sättigt, welche mit Wasser sehr verdünnt worden, so geben die Lösungen, sich selbst überlassen, in dem einen wie im andern Falle Krystalle von Hydrochlorat. Sie sind weniger hart und weniger lang, als die Krystalle des Sulfates der nämlichen Base.

Das salzsaure Veratrin ist sehr löslich im Wasser und im Alkohol; es zerfällt sich leicht durch die Hitze und enthält ein Atom Base und vier Volumina Säure.

3361. Veratrinharz (Veratrin). Couërbe bezeichnet mit diesem Namen einen braunen, in Aether und in Wasser unlöslichen, bei der Reinigung des wahren Veratrins erhaltenen Stoff. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und bei 185° C. flüßig. Stark erhitzt, zerfällt es sich, und es entstehen dadurch stickstoffhaltige Produkte. Es verbindet sich mit den verdünnten Säuren, ohne sie zu sättigen und bringt keine krystallisirbare, salzige Verbindung hervor. Es enthält $C^{50} H^{50} Az^2 O^0$.

Sababillin. Das Sababillin, eine andere von Couërbe bei der Reinigung des rohen Veratrins erhaltene Substanz, stellt sich in Gestalt kleiner, strahlichter Krystalle dar.

Diese Substanz ist weiß, von unerträglicher Schärfe; Hitze zersezt sie, ohne sie zu sublimiren; bei 200° fängt an zu schmelzen. Alsdann erlangt sie ein harzichtetes und unähnliches Ansehen. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, so wird sie schwarz und zersezt sich gänzlich, indem einen beträchtlichen Rückstand von Kohle hinterläßt.

Das warme Wasser löst das Sabadillin sehr gut und es setzt dasselbe in Gestalt von Krystallen sich absetzen, in dem Maße als es sich abkühlt; aber damit die Krystallisation sich vollziehe, muß die Lösung einen gewissen Grad von Concentration haben, oder Gummiharz enthalten.

Der Alkohol, sein bestes Auflösungsmittel, löst sein mehrtheiliges Gewicht davon, läßt es aber nicht krystallisiren; der Aether löst nicht eine Spur davon.

Die concentrirte Schwefelsäure färbt es braun und kohlht es; gehörig verdünnt, bildet sie mit dem Sabadillin ein krystallisirbares Sulfat. Die Salzsäure verhält sich auf gleiche Weise und giebt ein Hydrochlorat.

Das Sabadillin ist alkalisch; es sättigt eine sehr große Menge Säure. Couërbe legt ihm folgende Formel bei: $\text{H}^{20} \text{Az}^2 \text{O}^5 + \text{H}^4 \text{O}^2$. Es verliert dieses Wasser bei 100° im leeren Raume.

3564. (Sabadillin-) Gummiharz. Endlich die Substanz, welche von Couërbe bei der Reinigung des Veratrin erhalten wurde, ist eine Substanz, die sehr löslich in Wasser ist; sie ist röthlich, dickflüssig, wenn sie im leeren Raume leicht erhitzt wird, ein wackmichtes Ansehen und eine vollkommene Zerbrechlichkeit annehmen; sie besitzt alkalische Eigenschaften, sättigt ungefähr eben so viel Säure, wie das Sabadillin, krystallisirt aber nicht, wie dieses, im Salzzustande. Die Alkalien fällen sie immer aus ihren salzigen Verbindungen und verbinden sich nicht mit ihm. Bei 165° geräth sie ins Schmelzen.

Der Alkohol löst diesen Stoff mit der größten Leichtigkeit; der Aether löst nur Spuren davon auf.

Die Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure bringen bei ihrer Einwirkung auf diese Substanz nichts Eigenthümliches hervor.

3561. Diese Base ist weiß, krystallisiert in durchsichtigen Prismen von Seidenglanz. Sie ist geruchlos, löslich in absolutem Alkohol und in Schwefeläther, welche in der Wärme mehr davon aufnehmen, als in der Kälte. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge davon, ungefähr 1:50; in der Wärme löst es mehr. Diese Lösung besitzt eine sehr unangenehme Bitterkeit und färbt das durch eine Säure geröthete Vasmuspapier blau. Auf das Auge gebracht, erweitert sie, selbst sehr verdünnt, die Pupille sehr schnell und nachhaltig.

Das Atropin verflüchtigt sich nicht bei der Temperatur des siedenden Wassers; aber bei einer höheren Temperatur schmilzt es, und verwandelt sich dann in Dämpfe, die sich in einer firnishaftähnlichen Schichte verdichten. An der Luft erhitzt, schmilzt es, verbreitet brennliche Dämpfe, wird braun und verbrennt mit einer hellgelben, wenig rauchenden Flamme.

Das Chlor verändert es wenig. Es bildet mit den Säuren bestimmte Zusammensetzungen: das Sulfat und das Acetat haben mehr Neigung zu krystallisiren, als das Hydrochlorat oder das Nitrat. Das reine Kali fällt es aus seinen salzigen Lösungen; dasselbe geschieht durch das Ammoniacal. Die wässerige Lösung des Atropins giebt mit Galläpfelaufguß einen weißen und reichlichen Niederschlag. Durch Goldchlorür wird es citronengelb und durch Platinlösung isabellfarben gefällt.

Die Wirkungsweise des leicht gesäuerten Goldchlorürs scheint charakteristisch. Der citronengelbe Niederschlag nimmt nämlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, eine krystallinische Structur an und besteht wahrscheinlich in einer Zusammensetzung aus salzsaurem Atropin und Goldchlorür.

Die concentrirte Schwefelsäure, die Salpeter- und Salzsäure lösen die Atropinkrystalle ohne Gasentbindung auf; diese Auflösungen sind farblos. Durch die Einwirkung der Hitze wird die Schwefelsäure leicht braun, die Salpetersäure nimmt eine hellgelbe Farbe an und die Salzsäure färbt sich nicht.

Mit Kalihydrat erhitzt, läßt das Atropin ammoniakalische Dämpfe in Menge entweichen. In der Kälte und in

sehr verdünnter Auflösung zerstören das Kali, das Natron und sogar der Kalk diese Base, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht krystallisirbares und auf die Pupille keine Wirkung äusserndes Produkt ersetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenschaft zu krystallisiren; die schon gebildeten Krystalle verschwinden; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkrystallisirbaren, in jedem Verhältnisse in Wasser löslichen Rückstand. Das auf diese Weise veränderte Atropin bekommt einen eckelerregenden narkotischen Geruch. Uebrigens ist die Veränderung unbedeutend; das Alkali ist ebenso giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflösung mit Thierkohle behandelt, so schlagen die Alkalien festes und krystallisirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig ist das Atropin zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2601,68	176,98
46 At. Wasserstoff	287,50	7,83
2 At. Stickstoff	177,02	4,83
6 At. Sauerstoff	600,00	16,86
	3666,20	100,00 *)

Hypocyanin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendas. 105. — Lindbergson, Scherer's Ann. VII, 69. — Geiger u. Fesse, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365. Das Hypocyanin wurde von Brandes im Bilsenkraute (*Hyoscyamus niger*) gefunden. Seine Bereitung ist schwierig, wegen der schnellen Veränderung, die es unter dem Einflusse des Wassers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältnissen im Wasser löslich.

*) Obige Zahlenverhältnisse sind den im Originale befindlichen falschen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in seiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gemischten Verhältniß-Zahlen in die von Gay-Lussac benutzenden, untergeschoben.

Um es zu erhalten, behandelt man den Samen des *Pis-
sentrautes* mit Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Säure.
Man läßt die Flüssigkeiten abdampfen, behandelt dieselben
mit Kalk und nimmt den auf diese Weise erhaltenen Nieder-
schlag mit Schwefelsäure wieder vor. Man concentrirt die
Flüssigkeit, welche schwefelsaures Hyoscyamin enthält, und
setzt einen Ueberschuß von gepulvertem, kohlensaurem Natron
hinzü. Hiedurch fällt man das Hyoscyamin, welches man
schnell von der alkalischen Auflösung trennt, indem man es
unter die Presse bringt und in absolutem Alkohol löst. Die
filtrirte Flüssigkeit behandelt man mit Kalk und Thierkohle.
Den größern Theil des Alkohols entfernt man durch gelinde
Erhitzung, indem man ein wenig Wasser hinzufügt. Wenn
das Hyoscyamin noch nicht farblos ist, so muß man es von
Neuem mit einer Säure verbinden und mit Kohle und Kalk
behandeln. Das Produkt ist sehr wenig.

Das sehr reine Hyoscyamin krystallisirt langsam in farb-
losen, durchscheinenden, seidenglänzenden, zusammengehäuften
oder sternförmig angeordneten Krystallen. Diese Krystalle
sind geruchlos, wenig löslich in Wasser, doch immerhin lös-
licher, als die des Atropin. Der Geschmack des Hyoscyamins
ist scharf, unangenehm, ähnlich dem des Tabaks; es ist sehr
giftig. Die geringste Quantität, auf das Auge gebracht,
veranlaßt eine Erweiterung der Pupille, welche sehr lange
Zeit dauert.

Im feuchten Zustande ist es alkalisch. Mit Vorsicht de-
stillirt, verflüchtigt es sich und scheint alsdann nur eine ge-
ringe Veränderung zu erleiden. Immer zerfällt sich jedoch
ein Theil desselben bei dieser Operation und es entwickeln sich
ammoniakalische Dämpfe. Wenn man es mit Wasser erhitzt,
verflüchtigt sich gleichfalls ein kleiner Theil; die destillirte
Flüssigkeit ist leicht alkalisch und erweitert die Pupille; aber
der größere Theil verflüchtigt sich nicht.

Mit den fixen Alkalien im Hydratzustande erhitzt, zer-
fällt es sich vollständig, unter Entwicklung von Ammoniak.
Die wässrige Lösung des Hyoscyamins, mit Jodtinctur ge-
mischt, nimmt Kermsesfarbe an. Sie giebt einen weißen reich-

sehr verdünnter Auflösung zerstören das Kali, das Natron und sogar der Kalk diese Base, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht krystallisirbares und auf die Pupille keine Wirkung äusserndes Produkt ersetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenschaft zu krystallisiren; die schon gebildeten Krystalle verschwinden; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkrystallisirbaren, in jedem Verhältnisse in Wasser löslichen Rückstand. Das auf diese Weise veränderte Atropin bekommt einen ecketerregenden narkotischen Geruch. Uebrigens ist die Veränderung unbedeutend; das Alkali ist eben so giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflösung mit Thierkohle behandelt, so schlagen die Alkalien festes und krystallisirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig ist das Atropin zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2601,68	70,98
46 At. Wasserstoff	287,50	8,83
2 At. Stickstoff	177,02	4,83
6 At. Sauerstoff	600,00	16,86
	3666,20	100,00 *)

Hypocyanin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendas. 105. — Lindbergson, Scherer's Ann. VII, 69. — Geiger u. Hesse, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365, Das Hypocyanin wurde von Brandes in Bilsentraute (*Hyoscyamus niger*) gefunden. Seine Bereitung ist schwierig, wegen der schnellen Veränderung, die es unter dem Einflusse des Wassers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältnissen im Wasser löslich.

*) Obige Zahlenverhältnisse sind den im Originale befindlichen falschen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in seiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gmelin'schen Verhältniss-Zahlen in die von Gay-Lussac betrachtenden, untergeschoben.

Das Daturin krystallisirt in vierseitigen, farblosen, glänzenden und zusammengehäuften Prismen. Es ist geruchlos; sein Geschmack ist anfangs leicht bitter, sodann wird er sehr scharf, ähnlich dem des Tabaks. Es ist sehr giftig. Ein Achtel eines Grans reicht hin, um einen Erkerling in Zeit von drei Stunden zu tödten. Auf das Auge gebracht, veranlaßt es eine starke und anhaltende Erweiterung der Pupille, die acht Tage lang und selbst auch darüber währen kann.

Das Daturin, in Wasser gelöst, zeigt eine sehr bestimmte alkalische Reaction. Wenn man es mit Verzicht erhitzt, so verflüchtigt es sich theilweise ohne Veränderung in Gestalt weißer Nebel; aber ein Theil zerfällt und giebt Ammoniak. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt es sich nicht. Wenn man es in der Wärme der Einwirkung der freien, mit Hydratwasser verbundenen Alkalien aussetzt, so zerfällt es sich, indem es ammoniakalische Dämpfe entwickelt.

In Wasser ist es wenig löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 280 Theile Wasser, und 72 bei der Siedhize: die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne daß das Daturin krystallisirt. Immerhin verändert es sich nicht so leicht durch Berührung mit Wasser, als das Atropin und das Hyoscyamin. Beim raschen Abdampfen der wässrigen Lösung erhält man anfangs keine Krystalle; aber wenn man die formlose Masse befeuchtet, oder besser, wenn man freiwillige Verdunstung eintreten läßt, so bilden sich neue Krystalle.

Die wässerige Lösung des Daturins verhält sich zu den Reagentien, wie jene des Hyoscyamins. Diese Base ist auch sehr löslich in Alkohol, besonders in der Wärme; sie ist wenig löslich in Aether.

Die Daturinsalze geben sehr schöne Krystalle und sind im Allgemeinen unveränderlich an der Luft, und löslich. Sie wirken als starke Gifte. Ihre wässerige Lösung verhält sich zu den Reagentien, wie die des reinen Daturins. Die löslichen Mineralbasen fällen das Daturin aus ihr in Gestalt weißer Flocken, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt ist.

lichen Niederschlag mit Galläpfelaufguß, einen weißgelblichen mit Goldauflösung, und keinen mit Platinauflösung.

Die Hyoscyaminsalze sind neutral; sie krystallisiren und sind eben so giftig als das reine Hyoscyamin; ihre wässrige Lösung verhält sich gegen die angegebenen Reagentien wie die des Alkali selbst.

Das Hyoscyamin ist sehr löslich in Alkohol sowie in Aether.

Daturin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVI, 98. — Lindbergson, Scher. Ann. VIII, 147. — Geiger und Hesse, Ann. d. Pharm. VII, 272. — Simes, Journ. de Pharm. XX, 101.

3366. Das Daturin ist 1819 von Brandes gefunden worden, indem er die Samen von *Datura Stramonium* untersuchte.

Geiger und Hesse erhielten diese Base durch ein Verfahren, ähnlich dem beim Hyoscyamin angegebenen. Die Anwendung desselben ist sogar leichter, weil das Daturin mehr Neigung hat, die feste Form anzunehmen.

Simes nimmt ein Pfund feingepulverten Stramoniumsamen und läßt ihn eine Stunde lang in drei Pinten schwachem Alkohol steben. Wenn die Flüssigkeit noch warm filtrirt ist, setzt man ihr vier Drachmen Magnesia zu und rührt das Gemenge während vier und zwanzig Stunden von Zeit zu Zeit um. Ist der Niederschlag gesammelt, so läßt man ihn einige Minuten lang mit zwölf Unzen Alkohol steben; man filtrirt, behandelt das Durchgeseihete mit Thierkohle und erhält so eine neue, durchscheinende und fast farblose Flüssigkeit. Auf die Hälfte reducirt und bis zum andern Tage stehen gelassen, läßt sie Vellügelchen und farblose Daturinkrystalle absetzen. Bei fortgesetztem freiwilligem Verdunsten setzen sich nur Daturinkrystalle ab, gemengt mit Del und einer harzigen Masse. Indem man das rohe Daturin mit gesäuertem Wasser und Thierkohle wieder vornimmt, die Auflösung durch Magnesia fällt und den Niederschlag mit Alkohol behandelt, giebt dieser die reine Base.

lation des salzsauren Solanins erhält man eine öliche Flüssigkeit, die, mit Kalkhydrat behandelt, Ammoniakgas in sehr erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löst sich leicht in den Säuren auf und wird an diesen Auflösungen durch die kräftigeren Basen gefällt. Die Mehrzahl der Solaninsalze lassen beim Abdampfen eine gewöhnliche Masse zurück; nur das Sulfat verwittert kohlentohlähnlich.

Ihre Wirkung auf den thierischen Organismus reihe sie den narlotisch-scharfen Giften an. Zwei oder drei Gran schwefelsaures Solanin tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieser Thiere; es reicht sogar hin, das Hornvieh mit Waschwasser von gekeimten Erdäpfeln zu tränken, um diese Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin ist von Blanchet analysirt worden; es war seines Krystallwassers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenstoff	62,0
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	1,6
Sauerstoff	27,5
	<hr/> 100,0

was auf die Formel $C^{168}H^{136}Az^2O^{78}$ führen würde, welche man schwerlich anerkennen wird, so lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerksame Untersuchung dargethan hat.

Emetin.

3368. Pelletier hat diese Base aus der Ipecacuanba ausgezogen, indem er diese Wurzel, gepulvert, mit Aether und sodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether entfernt eine fettige Substanz; der Alkohol löst das wirksame Princip auf. Man verdampft letztere Flüssigkeit, trennt eine fettige Materie davon, welche sich ausscheidet, und behandelt sie mit Magnesia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene und mit kochendem Alkohol

Das Atropin, das Hyoscyamin und das Daturin unterscheiden sich so wenig von einander, daß ein tieferes Studium dieser Basen wohl zu einer Vereinigung derselben führen könnte. Sie verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker wegen der leichten Veränderung, die sie von Seiten der alkalischen Hydrate erleiden, eine Erscheinung, die, indem sie sie den Amiden nähert, den Weg zu einer bedeutenden Entdeckung in Betreff der wahren Natur der organischen Alkaloide andeutet.

Solanin.

Desfosses, Journ. de Pharm. VI, 374 u. VII, 414. Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. I. 517. — Otto, Annal. d. Pharm. VII, 150. — Blanchet, ebendas. 152.

3367. Das Solanin ist von Desfosses in den Beeren des Nachtschattens und in jenen der Kartoffel entdeckt worden. Man hat es in den Beeren mehrerer Solanumarten und besonders des Bittersüßes wieder gefunden.

Um es zu erhalten, reicht es hin, den Saft der reifen Beeren zu extrahiren und Ammoniak hinzuzufügen; das Solanin schlägt sich als grauliches Pulver nieder. Man löst es in siedendem Alkohol wieder auf, dem man ein wenig Thierkohle zusetzt, filtrirt und dampft ab. Das reine Solanin setzt sich ab.

Otto hat es aus den Keimen der Kartoffel ausgezogen. Man behandelt dieselben mit Wasser, das mit Schwefelsäure gesäuert ist, und fällt die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und den Extractivstoff durch essigsaures Blei. Der beinahe farblosen Flüssigkeit fügt man hierauf in leichtem Ueberschuß Kalkmilch bei, wodurch ein Niederschlag entsteht, welchen man sammelt und mit Alkohol von 0,80 kochen läßt. Beim Abdampfen des letzteren erhält man das rohe Solanin, welches man durch mehrmaliges Lösen in Alkohol reinigt.

Diese Substanz ist weiß, pulverförmig, glänzend, ohne Wirkung auf das Curcumapapier; jedoch stellt sie die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lakmuspapieres wieder her. Wenn man sie mit Alkali behandelt, so giebt sie wenig ammoniakalische Dämpfe; aber bei der trocknen Destil-

lution des salzsauren Solanins erhält man eine äther flüssigkeit, die, mit Kalihydrat behandelt, ~~Kaliumsalz~~ in der erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löst sich leicht in den Säuren auf und wird in diesen Auflösungen durch die kräftigeren Basen gefällt. In Mehrzahl der Solaninsalze lassen beim Siedepunkte eine gewöhnliche Masse zurück; nur das Sulfat verwandelt sich in eine menschliche.

Ihre Wirkung auf den thierischen Organismus ist die des stark giftigen, scharfen Giftes an. Zwei oder drei Gramme schwefelsauren Solanins tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieser Thiere; es reicht sogar hin, das Hornvieh mit Waschwasser von gekauten Erdäpfeln zu tränken, um diese Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin ist von Blanchet analysirt worden; es war seines Krystallwassers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenstoff	62.0
Wasserstoff	8.9
Stickstoff	1.6
Sauerstoff	27.5
	<hr/> 100.0

was auf die Formel $C^{100}H^{120}Az^{16}O^{28}$ führen würde, welche man schwerlich anerkennen wird, so lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerksame Untersuchung dargethan hat.

Emetin.

5368. Pelletier hat diese Base aus der Ipecacuanha ausgezogen, indem er diese Wurzel, gepulvert, mit Aether und sodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether extrahirt eine fettige Substanz; der Alkohol löst das wirksame Princip auf. Man verdampft letztere Flüssigkeit, trennt eine geringe Materie davon, welche sich ausscheidet, und behandelt sie mit Magnesia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene und mit kochendem Alkohol

wieder vorgenommene Niederschlag giebt an letztern das Emetin ab, welches man durch Abdampfen erhält. Man löst es in gesäuertem Wasser auf, behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle und fällt das Emetin von Neuem. Die Waschwässer enthalten immer welches, das man durch geeignete Manipulationen sammeln kann.

Bergelius behandelt die *Specacuanha* directe mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist; er fällt sodann das Emetin daraus durch Magnesia.

Diese Base ist falb, färbt sich an der Luft und ist nicht in krystallinischer Gestalt erhalten worden. Sie besitzt alkalische Reaction und einen bitteren Geschmack. Bei 50° C. schmilzt sie. Sie ist unlöslich in Aether; in Alkohol löst sie sich auf. Das kalte Wasser löst nur Spuren davon, aber das siedende Wasser nimmt eine gewisse Menge derselben auf.

Indem es sich mit den Säuren vereinigt, bildet das Emetin Salze, die niemals neutral sind und welche man nicht vollständig zum Krystallisiren hat bringen können. Sie bestehen zu gummichten Massen. Fast alle sind löslich; jedoch bilden die Gallussäure und die Gerbesäure weiße Niederschläge in den Emetinauflösungen.

Diese Base und ihre Salze besitzen in einem sehr hohen Grade die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen. Ein Zehntel eines Grans reicht manchmal hin, um diese Wirkung hervorzubringen.

Es ist wahrscheinlich, daß das reine Emetin nicht bekannt ist und daß diese Base, auf dieselbe Weise behandelt, wodurch Couërbe dahin gelangt ist, das Veratrin und das Delphinin zu isoliren, bestimmtere Eigenschaften zeigen würde. Alles veranlaßt uns zu glauben, daß es, in dem Zustande, in welchem wir es kennen, mehrere Producte enthält.

Nicotin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXI, 137. — Posselt u. Reimann, Geiger's Mag. d. Pharm. XXIV, 139. — Unverdorben, Poggendorff's Ann. VIII, 399.

Das Nicotin ist, wie man sieht, noch wenig untersucht worden. Es ist schwer, sich eines geringen Betrages enthalten in Betreff des Vorhandenseins von Nicotin in den Produkten, die man als reines Nicotin betrachtet hat.

Dasselbe muß ich vom Coniin sagen, einer dem Nicotin analogen, und auf ähnliche Weise aus dem Schienschlangen Substanz; und es überhebt uns dies hier das Uebergehen in nähere Auseinandersetzungen über dasselbe, derselbe ihre Stelle finden werden, wenn seine Existenz bestätigt.

c. Auf die zuerst angegebene Weise behandelt, giebt er Tabaksame dasselbe Produkt.

Man kann das Nicotin und das Ammoniak trennen, wenn man sie mit Schwefelsäure sättigt, zur Trockne verdampft und abermals mit absolutem Alkohol behandelt, welcher das schwefelsaure Nicotin löst, ohne das schwefelsaure Ammoniak anzugreifen. Man zersetzt alsdann das schwefelsaure Nicotin durch Baryt, der das Nicotin in Freiheit setzt. Letzteres erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit.

3370. Das durch einfache Abdampfung der dasselbe enthaltenden ätherischen oder weingeistigen Flüssigkeiten erhaltene Nicotin hat das Ansehen und die Consistenz des Hogs. Aber im Delbad bei 146° erhitzt, destillirt es langsam und besitzt folgende Eigenschaften:

Es ist flüchtig, durchsichtig, farblos, von scharfem, stechendem und unangenehmem Geruche, welcher an den des Tabaks erinnert, von scharfem und brennendem Geschmack. Bei 6° unter Null ist es noch flüchtig. Es ist stark alkalisch. Bei 100° stößt es weiße, alkalische Dämpfe aus. Bei 240° zerfällt es sich unter Aufwallen, wird braun und verliert seine Schärfe. Der Luft ausgesetzt, bräunt und verändert es sich. Es entzündet sich schwer, aber mit Hülfe eines Dochtes kann man es verbrennen, wie ein fettes Del.

Das Wasser löst es in allen Verhältnissen auf. Der Aether entreißt dem Wasser viel davon. Das Terpentinöl löst wenig davon auf, hingegen wird es vom Mandelöl gelöst.

Das Jod färbt es gelb, alsdann braunroth. Die concentrirte Salpetersäure zersetzt es.

Es ist sehr giftig.

Diese Base bildet Salze, die einen brennenden und scharfen Tabaksgeschmack besitzen. Sie sind farblos, löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Das Sulfat ist nicht krystallisirbar; das Phosphat gleicht dem Cholesterin; das Oxalat und das Tartrat krystallisiren; das Acetat giebt einen Syrup, ohne Erscheinung von Krystallen. Das Acetat bildet mit Aërsublimate ein weißes und flockiges Doppelsalz. Mit Platinchlorür giebt es einen gelben und körnigen, im Wasser löslichen Niederschlag.

tenen Substanz; und es übergebt uns die
gehend in nähere Auseinandersetzungen über
derswo ihre Stelle finden werden, wenn
bestätigt.

Das Thebain ist weiß, in Wasser sehr wenig, hingegen in Aether und Aether leicht löslich. Aus ersterm krystallisirt es in warzenförmigen Anhäufungen, aus letzterm in abgesonderten, prismatischen, glänzenden Krystallen. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf, schmilzt zwischen 130° und 150° C. und erstarrt wieder bei 100° . Hierbei verliert es 4 pr. C. Wasser. Von starken Säuren wird es zersetzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöst. Die Krystallisation des Thebains ist sehr schwierig. Durch Reiben wird diese stark negativ elektrisch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strychnins auf den thierischen Organismus. Das Thebain besteht nach der Analyse aus:

50 At. Kohlenstoff	1910,925	74,57
24 At. Wasserstoff	174,714	6,83
2 At. Stickstoff	177,036	6,89
3 At. Sauerstoff	300,000	11,71
	<hr/> 2562,675	<hr/> 100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins sind mehrere andere Darstellungsarten desselben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalten Opiumauszug zuerst durch Ammoniak das Morphin, dann durch salzsauren Kalk die Mekonsäure und endlich durch Bleiessig die übrigen Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlag durch Pressen gewonnene Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelsäure das bleiige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuß von Aetzkali zu, und setzt die Mischung der Ruhe aus, bis das überschüssige Kali Kohlenensäure angezogen hat und es sich sodann mit Aether, welcher das Codein auflöst und beim Abdestilliren zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt durch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeist, sättigt die Tinktur vorsichtig mit Schwefelsäure, zieht den Weingeist ab, wäscht den Rückstand so lange mit kaltem Wasser als Trübung entsteht, filtrirt von Neuem, verdunstet das Filtrat zur Syrupconsistenz, läßt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether verdünnen, versetzt mit Aetzkalilauge und schüttelt das Ganze stark. Die Flüssigkeit ist dann so gesättigt, daß das Codein nach wenigen Tagen herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Be-

handeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Ecdin noch nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Kristallisation sehr hindert.

Die neueste Analyse des Ecdins ist von Gregory (J. de Ph. XII, 302), welcher es zusammengesetzt fand aus:

60 Mt. Kohlenstoff	2293.11	71.73
36 Mt. Wasserstoff	221.63	7.03
2 Mt. Stickstoff	177.03	5.51
6 Mt. Sauerstoff	500.60	15.65
	<hr/>	
	3192.37	100.00

Zu 3350. Narcotin.

Das Narcotin besitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de Ph. LV, 136) keine alkalischen Eigenschaften und besteht aus:

Kohlenstoff	56.818
Wasserstoff	6.625
Stickstoff	4.655
Sauerstoff	31.900
	<hr/>
	100.000

Es hat die Formel $C^{57} H^{50} N_2 O^4$.

Zu 3353. Melonin.

Nach Couërbe's neuester Analyse (Ann. de Ch. et de Ph. LV, 136) besteht es aus:

10 Mt. Kohlenstoff	382.190	62.307
5 Mt. Wasserstoff	31.200	5.096
2 Mt. Sauerstoff	200.000	32.907
	<hr/>	
	613.390	100.000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Samen von *E. Dasy* in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt sich aus dem durch Destillation erhaltenen Ammoniak und Nicotin reichen Produkte das reine Nicotin gewinnen, wenn man dieses Destillat mit geschmolzenem Kalksalz in einem Schmelzgefäß, erwärmt sich die Flüssigkeit, unter

Das Thebain ist weiß, in Wasser sehr wenig, hingegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus erstem krystallisirt es in warzenförmigen Anhäufungen, aus letztem in abgesonderten, prismatischen, stark glänzenden Krystallen. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf krytisch, schmilzt zwischen 130° und 150° C. und erstarrt wieder bei 110° . Hierbei verliert es 4 pr. C. Wasser. Von starken Säuren wird es zersetzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöst. Die Salze des Thebains krystallisiren schwierig. Durch Reiben wird diese Base stark negativ elektrisch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strychnins auf den thierischen Organismus. Das Thebain besteht nach Kanne aus:

50 At. Kohlenstoff	1910,925	74,57
24 At. Wasserstoff	174,714	6,83
2 At. Stickstoff	177,036	6,89
3 At. Sauerstoff	300,000	11,71
	<hr/> 2562,675	<hr/> 100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins sind mehrere andere Darstellungsarten desselben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalt bereiteten Opiumauszug zuerst durch Ammoniak das Morphin, dann durch salzsauren Kalk die Melonsäure und endlich durch Bleiessig die färbenden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlage durch Pressen getrennte Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuß von Aetzkali zu, und setzt die Mischung der Luft aus, bis das überschüssige Kali Kohlenensäure angezogen hat und schüttelt es sodann mit Aether, welcher das Codein auflöst und beim Verdunsten zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt das durch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeist, sättigt die geistige Tinktur vorsichtig mit Schwefelsäure, zieht den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand so lange mit kaltem Wasser als Trübung erfolgt, filtrirt von Neuem, verdunstet das Filtrat zur Syrupconsistenz, übergießt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether und überschüssiger Aetzkalilauge und schüttelt das Ganze stark. Die ätherische Flüssigkeit ist dann so gesättigt, daß das Codein nach wenigen Stunden herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Be-

handeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Codein noch nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Krystallisation sehr hindert.

Die neueste Analyse des Codeins ist von Gregory (J. de Pl. XXII, 302), welcher es zusammengesetzt fand aus:

60 At. Kohlenstoff	2293,11	71,78
36 At. Wasserstoff	224,63	7,03
2 At. Stickstoff	177,03	5,54
5 At. Sauerstoff	500,00	15,65
	<hr/>	
	3194,77	100,00

Zu 3350. Narcein.

Das Narcein besitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de LV, 136) keine alkalischen Eigenschaften und besteht aus:

Kohlenstoff	56,818
Wasserstoff	6,626
Stickstoff	4,656
Sauerstoff	31,900
	<hr/>
	100,000

Es hat die Formel $C^{56} H^{36} Az^2 O^5$.

Zu 3353. Melonin.

Nach Couërbe's neuester Analyse (Ann. de Ch. et de LV, 136) besteht es aus:

10 At. Kohlenstoff	382,190	62,307
5 At. Wasserstoff	31,200	5,086
2 At. Sauerstoff	200,000	32,907
	<hr/>	
	613,390	100,000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Same von *E. Dasy* in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt sich aus dem durch Destillation erhaltenen Ammoniak und Nicotin reichen Produkte das reine Nicotin gewinnen, wenn man dieses Destillat mit gleichmoligenem Kalksalz indern sich dieses auflöst, erwärmt sich die Flüssigkeit; unter 1

Aufbrausen entwickelt sich das in starker Kalilauge beinahe unlösliche Ammoniakgas und das Nicotin scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine wasserklare ölige Schicht ab.

Henry und Boutron-Chalarb wollen das Nicotin, indem es selbes längere Zeit unter der Luftpumpe ließen, in Krystallen erhalten haben, welche an der Luft wieder schnell Feuchtigkeit anzogen und zerfloßen. Den Verdacht, daß das reine Nicotin freies Ammoniak enthalte, wozu es die basischen Eigenschaften verdanke, suchen sie durch die Erfahrung zu zerstreuen, daß reines Nicotin, mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, kein Gas entwickelt, während bald keine Blasen von Stickstoff zum Vorschein kommen, wenn nur Spuren Ammoniaks dabei sind.

Dieselben Chemiker haben mehrere Tabaksorten einer vergleichenden Prüfung auf ihren Nicotin-Gehalt unterworfen und dabei folgendes Resultat erhalten:

Tabaksorten.	Angewendete Menge.	Erhaltenes Nicotin.
Cuba	1000 Lbl.	8,64 Lbl.
Maryland	1000 „	5,28 „
Virginien	1000 „	10,00 „
Ile und Bilaine	1000 „	11,20 „
Lot	1000 „	6,48 „
Morel	1000 „	11,28 „
Lot und Garonne	1000 „	8,20 „
franz. Schnupf- und Rauchtabak .	1000 „	3,86 „

Die Qualität der Tabake hängt also nicht ausschließlich von der Quantität des darin enthaltenen Nicotins ab; es mag sich hier verhalten, wie mit verschiedenen Weinen, wovon die bessern nicht immer die alkoholreichsten sind. Das Nicotin ist in gewissen Tabaken noch von einem besondern aromatischen Princip begleitet, welches, eine Art Bouquet vorstellend, der oder jener Tabaksorte den Vorzug geben kann.

Daß der verarbeitete Tabak weniger Nicotin enthält, als der rohe, wird nicht auffallen, wenn man von dem Vorgange, welcher während der Gährung der Tabaks-Blätter statt findet, Kenntniß hat.

Werden nämlich die rohen Tabaksblätter, welche besonders freie Säure, Eiweißstoff, Schleim und gebundenes Nicotin enthalten, mit

Wasser befeuchtet auf einander geschichtet, so tritt Erwärmung ein, der Eiweißstoff verwandelt sich zum Theil in Ammoniak, welches mit der freien Säure der Blätter neutralisirt und dann selbst überwiegend hervortritt. Ein Theil des Eiweißstoffes wirkt zugleich als Ferment für den schleimigen Bestandtheil der Tabakblätter und bildet damit Essigsäure, welche einen großen Theil des aus dem Eiweißstoff entstandenen Ammoniaks sättiget, und so die beträchtliche Menge essigsauren Ammoniaks erzeugt, welches sich im französischen Schnupftabak findet. In dem nun andererseits das durch die Gährung erzeugte Ammoniak ein stärkeres Salz die Säure des Tabaks sättiget, wird das Nicotin in Freiheit gesetzt und zum Theil durch die Gährungswärme verflüchtigt, weshalb der Tabak von seiner natürlichen Schärfe und betäubenden Eigenschaft bedeutend verliert, also milder und angenehmer wird.

Coniin.

Das mit der vorhergehenden Base sehr analoge Coniin war in neuerer Zeit so gründlich studirt, daß über seine Existenz kein Zweifel mehr obwalten kann. Da aber der Verfasser sich vorgenommen hat, darüber später zu sprechen, so wollen wir hier das Nähere darüber nicht anführen.

Außer diesen vegetabilischen Alkalien existiren noch folgende, welche in der französischen Ausgabe nicht angeführt sind:

Colchicin.

Es findet sich im Samen der Herbstzeitlose (*Colchicum autumnale*), woraus es von Geiger und Hesse auf ähnliche Art, wie das Daturin dargestellt wurde. Es ist krystallisirbar, schmeckt bitter und scharf, aber nicht brennend, wie das Veratrin. Ebenso bewirkt es auch kein Niesen. Es ist bei gelinder Wärme schmelzbar, aber nicht flüchtig; bei stärkerer Hitze verbrennt es unter Hinterlassung von Asche. Vom Alkohol und Aether wird es aufgelöst, ziemlich leicht aber auch vom Wasser, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin bildet mit Säuren neutrale Salze von bitterem und scharfem Geschmacks, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und wie das freie Colchicin giftig wirken. Das schwefelsaure Salz mit einigen andern können krystallisirt erhalten werden.

Aconitin.

Dieses Alkalikum kommt in mehreren Species von *Aconitum* vor. Es wurde zuerst entdeckt. Man kann sie sowohl aus dem Samen

frischen Blätter als auch aus den getrockneten Blättern darstellen, zwar aus letztern auf eine ähnliche Weise, wie das Daturin.

Das Aconitin ist in reinem Zustande gewöhnlich amorph, schwerer erhält man es in Körnern krystallisirt. Sein Geschmack ist bitter, scharf, nachher krazend. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich, schwieriger in Wasser; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Es leicht schmelzbar und nicht flüchtig. Es wirkt giftig und hat die Eigenschaft, auf kurze Zeit die Augenpupille zu erweitern. Die Salze Aconitins krystallisiren nicht, schmecken bitter und scharf; die meisten davon sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Corydalin.

Das Corydalin entdeckte Wadenroder in den Wurzelknollen von *Corydalis bulbosa* und *fabacea*. Um es zu erhalten, wird die getrocknete und grob gepulverte Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen, und aus dem Auszuge das Corydalin durch ein Alkali niedergeschlagen. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol ausgezogen und von der alkoholischen Flüssigkeit der größte Theil des Alkohols durch Destillation wieder gewonnen, der Rückstand aber vollends zur Trockne verdampft und mit schwacher Schwefelsäure behandelt. Aus dieser Auflösung fällt man das Corydalin wieder durch Alkali und reinigt es vollends auf die gewöhnliche Weise.

Auch kann man diese Pflanzenbase aus dem ausgepreßten Saft der frischen Wurzeln nach Winkler erhalten, wenn man denselben mit Bleizucker versetzt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelsäure den Bleiüberschuß entfernt und endlich das Corydalin durch Ammoniak fällt und weiter reiniget.

Das Corydalin ist krystallisirbar, fast ohne Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich aber in Wasser. Auch in Alkalien ist es löslich. Es reagirt alkalisch und hat die sonderbare Eigenschaft, den Sonnenstrahlen ausgesetzt sich grünlichgelb zu färben, diese Farbe es auch beim Schmelzen und in Auflösungen annimmt. Bei erhöhter Temperatur wird es zerstört und liefert Ammoniak.

Das Corydalin verbindet sich mit Säuren zu bitter schmeckenden Salzen, wovon die im Wasser löslichen theils krystallisirbar, theils amorph sind. Dargestellt wurden das salzsaure nicht krystallisirbare Salz, welches mit Sublimat eine unlösliche Doppelverbindung eingeht, ein basisches krystallisirbares und ein saures, gummiges, schwach saures und ein krystallisirbares essigsaures Salz.

Salzselanß fäkt das Corydalin, Salpetersäure und conc. Essigsäure zerlegen es.

Ferner giebt es noch mehrere als Pflanzengasen aufgeführte Stoffe, die noch sehr mangelhaft untersucht sind und deren Existenz problematisch ist. Dahin gehören:

Das Violin aus der *Viola odorata*, das Curarin aus dem Thuturke, das Menispermidin und Paramenispermidin aus den Nesselgewächsen, das Curin aus dem Buchsbaum, das Guaranin aus den Früchten der *Paullinia corbilia* u. s. w.

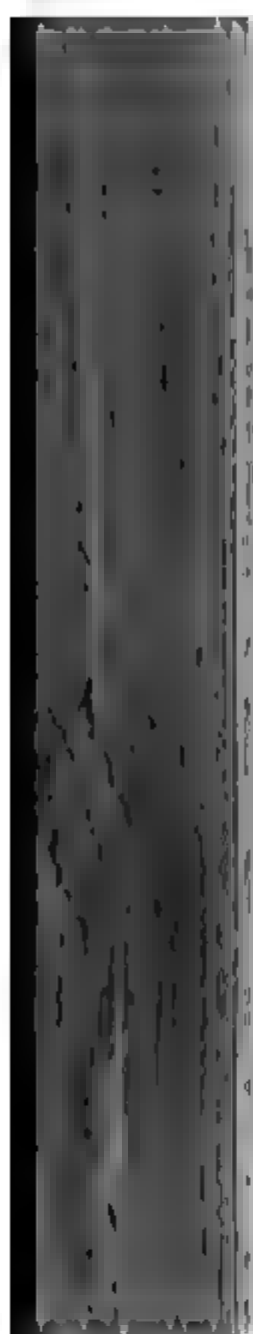
Da diese Substanzen sind auch für Künste und Gewerbe von so großem Interesse, daß man sich vor der Hand mit der bloßen Nennung ihrer Namen begnügen kann.

D. Ueberf.



















[REDACTED]

.

.

.

.

.

.

.

.

.





[REDACTED]

.

.

.

.

.

.

.

.

.

.

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

**This book is under no circumstances to be
taken from the Building**

[illegible]



